ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

121. BAND

DRITTES UND VIERTES HEFT

Mikrochemisches Institut
Techn. Hochschule
München
Inv.-Nr. Z. f.

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1941

Z. anal. Chem.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie"

bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Das Honorar für Originalabhandlungen beträgt je Druckbogen RM 32.—, jedoch werden nicht mehr als 1¼ Druckbogen honoriert. Außerdem werden 25 Sonderabdrücke ohne Berechnung geliefert. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt; die Zeitschrift wird daher in zwanglos erscheinenden Heften ausgegeben, deren 12 einen Band bilden. Jährlich erscheinen 3—4 Bände zum Preise von je RM 24.—, das Einzelheft kostet RM 2.40.

Anfragen, die sich auf den Bezug der Zeitschrift oder einzelner Nummern, auf Anzeigen und Zahlungen beziehen, sind zu richten an den

Verlag der Zeitschrift für analytische Chemie, Berlin W 9, Linkstr. 22/24.

Band 121 **Inhaltsverzeichnis** Heft 3 u. 4

Originalabhandlungen

Seite

Nölke, F., Maßanalytische Fluorbestimmung mittels Zirkon-Alizarin-Farblackes 81

Koelsch, H., Richtigstellung einer Berechnungsformel in dem Buch von Robert Bunsen „Gasometrische Methoden" 84

Schleicher, A., Über die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen I . 86

Schleicher, A., Über eine neue Fehlermöglichkeit bei der Schwefelsäurebestimmung als Bariumsulfat 90

Karaoglanov, Z., Empfindlichkeit chemischer Reaktionen. IV. Teil: Reaktionen von organischen Verbindungen 92

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur (E. Eckert und P. Wulff. E. Barth v. Wehrenalp) 128

Gewichtsanalyse (J. G. Fairchild. H. Gotô. J. F. Alicino) . 128

Tüpfelanalyse (E. A. Kocsis. A. L. Gottlieb. N. A. Tananajew und A. N. Romanjuk. F. Feigl. Elisabeth M. Przibram) 130

Widerstandsfähigkeit von Frittenfiltern gegen alkalische Flüssigkeiten (H. Brintzinger und B. Rost) 134

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Bestimmung von Molybdän in Gußeisen und Stahl (C. Sterling und W. P. Spuhr) 134

Fortsetzung III. Umschlagseite

Maßanalytische Fluorbestimmung mittels Zirkon-Alizarin-Farblackes.

Von

Fritz Nölke.

Mitteilung aus der Abteilung für Elektrochemie der Siemens & Halske AG., Berlin-Siemensstadt.

[Eingegangen am 23. November 1940.]

Die Bestimmung des Fluors hat dem Analytiker seit jeher große Mühe gemacht, und viele mehr oder weniger gangbare Verfahren sind entwickelt worden. Im folgenden soll eine titrimetrische Art der Fluorbestimmung beschrieben werden, die sich in 10—15 Min. durchführen läßt und sehr genaue Werte gibt.

J. H. de Boer[1]) wies auf die Fähigkeit der Fluor-Ionen hin, manche Metall-Farblacke in ihre Komponenten zu zerlegen. Die Eigenschaft des Fluors, beispielsweise aus Zirkon-Alizarin-Farblack Alizarin in Freiheit zu setzen, und den dadurch bedingten Farbumschlag von Rot-Violett in Gelb benutzte er zum qualitativen Nachweis von Fluor-Ionen. W. D. Treadwell und A. Köhl[2]) versuchten auf diesem Wege das Fluor quantitativ zu bestimmen, indem sie bei der Titration die zu untersuchende Lösung zur Farblösung zugaben, bis nach Zerstörung des Farblackes die gelbe Alizarinfärbung eintrat. Wegen zu langsamer und daher ungenauer Einstellung des Endpunktes hatte dieses Verfahren keine guten Erfolge. Sodann versuchte wiederum J. H. de Boer in Verbindung mit J. Basart[3]) die quantitative Auswertung der Reaktion. Sie gaben die zu untersuchende fluorhaltige Lösung zu einer Lösung von Zirkonoxychlorid. Die Mengenverhältnisse wurden dabei so gewählt, daß noch überschüssiges Zirkon vorhanden war. Das Gemisch behandelten sie mit alizarinsulfosaurem Natrium und titrierten mit Kaliumfluoridlösung bis auf einen Orange-Farbton. Sie titrierten nicht bis zum Endpunkt, also bis auf Gelb, weil sich dieser Punkt ähnlich wie bei Treadwell und Köhl zu langsam und ungenau einstellte. War die zu untersuchende Lösung an sich schon gefärbt, etwa durch dreiwertiges Eisen oder Chrom, so half man sich mit

[1]) Chem. Weekbl. **21**, 404 (1924); vgl. diese Ztschrft. **68**, 253 (1926). — [2]) Helv. Chim. Acta **8**, 500 (1925); vgl. diese Ztschrft. **68**, 252, 253 (1926). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **152**, 213 (1926); vgl. diese Ztschrft. **69**, 355 (1926).

der entsprechenden Vergleichslösung. Doch auch diese Arbeitsweise führte nicht zu genügender Genauigkeit, weil der konventionelle Endpunkt nicht gut erkannt werden konnte. Bei stark gefärbten Lösungen mußte die direkte Titration vollständig versagen.

Der vorliegenden Titrationsweise liegt folgende Überlegung zugrunde:

Die Titration könnte genauer werden, wenn nicht bis zur Umsetzung des gesamten Farbstoffes, sondern nur bis zum Freiwerden der ersten Spur Alizarin titriert wird.

In dem Farblack geht, während bei der Titration die fluorhaltige Lösung zugegeben wird, folgende Reaktion vor sich:

$$Zr^{''''} + 6\,F' = [ZrF_6]''.$$

Damit nicht schon gleich beim Beginn der Titration Alizarin frei wird, muß das Zirkon im Überschuß vorhanden sein.

Wahrscheinlich werden die Fluor-Ionen zuerst das im Überschuß vorliegende Zirkon abbinden, was entsprechend ihrer Konzentration quantitativ vor sich geht. Sollte der Fall eintreten, daß auch zugleich an Alizarin gebundene Zirkon-Ionen vom Fluor gebunden werden, so kann auch jetzt noch kein freies Alizarin entstehen, weil das abgespaltene Alizarin sogleich wieder mit Zirkon, falls dieses noch im Überschuß vorhanden ist, Farblack bildet.

Die Richtigkeit dieser Überlegung bestätigte sich.

Nun trat die Frage auf, wie man das erste in Freiheit getretene Alizarin am besten erkennen könnte. Da sich Alizarin sehr begierig und quantitativ in Amylalkohol löst, wurde die Farblösung mit diesem überschichtet. Beim Umschütteln zeigte sich, daß sich der Farblack auch nicht spurenweise in Amylalkohol löst. Wurde nun Fluorlösung zugegeben, so färbte sich die Amylalkoholschicht von dem ausgeschiedenen Alizarin gelb. Auf diese Weise konnte nicht nur die erste Spur freien Alizarins erkannt werden, sondern es war damit auch schon eine überaus einfache Abtrennung aller anderen färbenden Bestandteile, falls solche sich nicht auch in Amylalkohol lösten, gegeben.

Unter den anorganischen Verbindungen wurde bisher nur beim Chromat die Löslichkeit im Amylalkohol festgestellt. Durch Reduktion konnte diese Störung jedoch auf einfache Weise behoben werden.

Es stören ferner diejenigen Ionen, die komplexe oder unlösliche Verbindungen mit Zirkon bilden, wie Phosphat, Oxalat, Arsenat und Thiosulfat. Sulfate stören nur in größeren Mengen (über 10%).

Da die Titration zwar exakt und unter den gleichen Bedingungen stets unverändert, jedoch nicht genau stöchiometrisch verläuft, ist zur Auswertung der Titration die einmalige Aufnahme einer Eichkurve nötig.

Die Reaktion wird durch die Acidität, vor allem durch die Salzsäurekonzentration beeinflußt. Daher neutralisiert man in jedem Falle mit Ammoniak und säuert mit einer bestimmten Menge Essigsäure an. Im übrigen wird man für verschiedenes Material jeweils einen bestimmten Arbeitsgang festlegen und die einmal gegebenen Bedingungen nicht verändern.

Arbeitsgang.

Die Lösung der Probe, die nicht mehr als 50 *ccm* betragen soll, wird schwach ammoniakalisch gemacht und mit einem Überschuß von 10 *ccm* Eisessig angesäuert. Man füllt im Meßkolben auf 100 *ccm* mit Wasser auf, schüttelt um und gibt die Lösung in eine Bürette.

In einen Schüttelzylinder (50 *ccm*) gibt man 10 *ccm* Zirkon-Alizarinlösung (vgl. weiter unten), 5 *ccm* Amylalkohol und füllt auf 20 *ccm* mit Wasser auf.

Nun gibt man von der Probelösung zunächst Anteile von 2 *ccm*, später kleinere Anteile (0,5—0,1 *ccm*) zur Farblösung. Nach jeder Zugabe wird kurz bei verschlossenem Zylinder umgeschüttelt.

Die Titration ist beendet, wenn die Amylalkoholschicht die erste deutliche Gelbfärbung zeigt.

Ungeübte Personen können ein einfaches Mittel zur sicheren Erkennung des Titrationsendpunktes zu Hilfe nehmen. Man stellt folgendermaßen einen Standard-Farbton her.

In einen Schüttelzylinder gibt man wie oben 10 *ccm* Farbstofflösung, 5 *ccm* Amylalkohol, füllt auf 20 *ccm* mit Wasser auf und titriert in Anteilen von 2 *ccm* 8,00 *ccm* 0,01 n-NaF-Lösung zu. Nach jeder Zugabe wird gut geschüttelt. Die Färbung der Amylalkoholschicht nach Zugabe dieser 8 *ccm* NaF-Lösung benutzt man als Standardfarbton, bis zu dem alle Proben zu titrieren sind. Man vergleicht am besten vor einem vom Tageslicht beleuchteten weißen Blatt Papier.

Im Interesse der Genauigkeit und der sicheren Durchführung der Analyse ist zu empfehlen, nicht weniger als 8 *ccm* und nicht mehr als 20 *ccm* zu titrieren, was nach einer kleinen Vorprobe durch entsprechende Verdünnung bzw. geeignete Einwage leicht zu erreichen ist.

Eine relative Genauigkeit von + 1% wird man in jedem Falle erhalten können.

Es konnten beispielsweise folgende Analysenergebnisse erzielt werden:

Gegeben *mg* F:	0,84	2,00	5,30	10,00	40,50
Gefunden *mg* F:	0,84	2,02	5,31	9,97	40,30

Bereitung der Zirkon-Alizarinlösung.

25 *g* Zirkonnitrat [$Zr(NO_3)_4$] werden in einem Becherglas mit 300 *ccm* Wasser und 75 *ccm* konz. Salzsäure ½ Stde. lang bei etwa 80° behandelt.

Zum Schluß kocht man 5 Min., so daß alles in Lösung ist. Dann läßt man erkalten und füllt im Meßkolben auf 500 *ccm* auf.

2,5 *g* alizarinsulfosaures Natrium werden im Becherglas in 300 *ccm* Wasser 1 Stde. auf 80° erwärmt. Zwischendurch wird öfter umgerührt. Dann läßt man abkühlen und füllt ebenfalls auf 500 *ccm* auf.

Von jeder Lösung gibt man 50 *ccm* in einen 1000 *ccm*-Meßkolben, läßt ½ Stde. stehen und füllt dann mit Wasser auf. Man schüttelt gut um, läßt 2 Stdn. stehen und erhält so die gebrauchsfertige, rotviolett gefärbte Farblösung.

Zusammenfassung.

Eine neue titrimetrische Art der Fluorbestimmung wurde beschrieben und eine allgemeine Arbeitsvorschrift gegeben.

Die Methode ist für Fluor-Ionen jeder Art, sowohl für ionogen als auch für komplex gebundene, anwendbar und eignet sich vor allem als Betriebs-Schnellverfahren und für Reihenanalysen.

Richtigstellung einer Berechnungsformel in dem Buch von Robert Bunsen „Gasometrische Methoden".

Von

Dr. **H. Koelsch**, München.

[Eingegangen am 9. Dezember 1940.]

Das Buch „Gasometrische Methoden" von Robert Bunsen, 2. Aufl. 1877, ist grundlegend für die Kenntnis der stöchiometrischen Beziehungen bei der Verbrennung von Gasgemischen. Die Bedeutung des Buches, das eine Neubearbeitung nicht gefunden hat, rechtfertigt es, daß eine falsche Berechnungsformel, die es enthält, auch jetzt noch richtiggestellt wird.

Auf Seite 64 ff. stellt Bunsen eine Formel auf für die Berechnung der Zusammensetzung eines aus vier brennbaren Stoffen bestehenden Gasgemisches aus der Verbrennungsanalyse.

In dieser Formel müssen die Werte innerhalb der Klammern von $A\ A_2\ B_1\ B_3\ C\ C_2\ D_1\ D_3$ miteinander vertauscht werden. Die richtig gestellte Formel lautet:

$$V = a\,X + b\,Y + c\,Z + d\,W$$
$$V_1 = a_1X + b_1Y + c_1Z + d_1W$$
$$V_2 = a_2X + b_2Y + c_2Z + d_2W$$
$$V_3 = a_3X + b_3Y + c_3Z + d_3W$$

$$X = \frac{1}{\Delta}(VA + V_1A_1 + V_2A_2 + V_3A_3)$$

$$Y = \frac{1}{\Delta}(VB + V_1B_1 + V_2B_2 + V_3B_3)$$

$$Z = \frac{1}{\Delta}(VC + V_1C_1 + V_2C_2 + V_3C_3)$$

$$W = \frac{1}{\Delta}(VD + V_1D_1 + V_2D_2 + V_3D_3)$$

$$\begin{aligned}
A &= b_1(c_3d_2 - c_2d_3) + b_2(c_1d_3 - c_3d_1) + b_3(c_2d_1 - c_1d_2)\\
A_1 &= b_2(c_3d - c\,d_3) + b_3(c\,d_2 - c_2d) + b\,(c_2d_3 - c_3d_2)\\
A_2 &= b_3(c_1d - c\,d_1) + b\,(c_3d_1 - c_1d_3) + b_1(c\,d_3 - c_3d)\\
A_3 &= b\,(c_1d_2 - c_2d_1) + b_1(c_2d - c\,d_2) + b_2(c\,d_1 - c_1d)\\
B &= c_1(d_2a_3 - d_3a_2) + c_2(d_3a_1 - d_1a_3) + c_3(d_1a_2 - d_2a_1)\\
B_1 &= c_2(d\,a_3 - d_3a) + c_3(d_2a - d\,a_2) + c\,(d_3a_2 - d_2a_3)\\
B_2 &= c_3(d\,a_1 - d_1a) + c\,(d_1a_3 - d_3a_1) + c_1(d_3a - d\,a_3)\\
B_3 &= c\,(d_2a_1 - d_1a_2) + c_1(d\,a_2 - d_2a) + c_2(d_1a - d\,a_1)\\
C &= d_1(a_3b_2 - a_2b_3) + d_2(a_1b_3 - a_3b_1) + d_3(a_2b_1 - a_1b_2)\\
C_1 &= d_2(a_3b - a\,b_3) + d_3(a\,b_2 - a_2b) + d\,(a_2b_3 - a_3b_2)\\
C_2 &= d_3(a_1b - a\,b_1) + d\,(a_3b_1 - a_1b_3) + d_1(a\,b_3 - a_3b)\\
C_3 &= d\,(a_1b_2 - a_2b_1) + d_1(a_2b - a\,b_2) + d_2(a\,b_1 - a_1b)\\
D &= a_1(b_2c_3 - b_3c_2) + a_2(b_3c_1 - b_1c_3) + a_3(b_1c_2 - b_2c_1)\\
D_1 &= a_2(b\,c_3 - b_3c) + a_3(b_2c - b\,c_2) + a\,(b_3c_2 - b_2c_3)\\
D_2 &= a_3(b\,c_1 - b_1c) + a\,(b_1c_3 - b_3c_1) + a_1(b_3c - b\,c_3)\\
D_3 &= a\,(b_2c_1 - b_1c_2) + a_1(b\,c_2 - b_2c) + a_2(b_1c - b\,c_1)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta &= aA + a_1A_1 + a_2A_2 + a_3A_3\\
\Delta &= bB + b_1B_1 + b_2B_2 + b_3B_3\\
\Delta &= cC + c_1C_1 + c_2C_2 + c_3C_3\\
\Delta &= dD + d_1D_1 + d_2D_2 + d_3D_3
\end{aligned}$$

Zahlenbeispiel: Ein aus CO, H_2, CH_4 und C_2H_4 bestehendes Gasgemisch werde verbrannt nach der Reaktionsgleichung:

$$20\,CO + 10\,H_2 + 10\,CH_4 + 10\,C_2H_4 + 65\,O_2 = 50\,CO_2 + 50\,H_2O \quad . \; . \; (1)$$

Die Einheiten der das Gemisch bildenden Bestandteile verbrennen nach den Reaktionsgleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
CO + \tfrac{1}{2}\,O_2 &= CO_2\\
H_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 &= H_2O\\
CH_4 + 2\,O_2 &= CO_2 + 2\,H_2O\\
C_2H_4 + 3\,O_2 &= 2\,CO_2 + 2\,H_2O
\end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \; . \; . \; (2)$$

Nach der von Bunsen angewendeten Bezeichnungsweise gilt:

	CO	H_2	CH_4	C_2H_4	Gemisch
Raumteile	X	Y	Z	W	V
Raumteile CO_2, entstanden durch die Verbrennung	a_1	b_1	c_1	d_1	V_1
Raumteile O_2, verbraucht bei der Verbrennung	a_2	b_2	c_2	d_2	V_2
Raumteile H_2O, entstanden durch die Verbrennung	a_3	b_3	c_3	d_3	V_3

Nach (1) und (2) sind als Zahlenwerte in die Berechnungsformel einzusetzen:

$X = 20$	$Y = 10$	$Z = 10$	$W = 10$
$V = 50$	$V_1 = 50$	$V_2 = 65$	$V_3 = 50$
$a = 1$	$b = 1$	$c = 1$	$d = 1$
$a_1 = 1$	$b_1 = 0$	$c_1 = 1$	$d_1 = 2$
$a_2 = \frac{1}{2}$	$b_2 = \frac{1}{2}$	$c_2 = 2$	$d_2 = 3$
$a_3 = 0$	$b_3 = 1$	$c_3 = 2$	$d_3 = 2$

Mit diesen Zahlen ergibt die Berechnungsformel von Bunsen den Nenner

$$\Delta = -1{,}5 \qquad = -3{,}5 \qquad = -14{,}5 \qquad = -12{,}5.$$

Mit der abgeänderten Formel werden für die vier Unbekannten X Y Z W die richtigen Werte erhalten.

Über die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen I.

Von

A. Schleicher, Aachen.

[Eingegangen am 30. November 1940.]

Die Nachweisempfindlichkeit.

Die heutige Ansicht.

Sowohl die Bezeichnung als auch die Bewertung der sogenannten Reaktionsempfindlichkeit ist heute noch eine nicht ganz klare und einheitliche. Sieht man von den älteren Formulierungen ab, so ist nach Fr. L. Hahn[1]) die Empfindlichkeit eine Konzentrationsgröße mit der Bezeichnung „Grenzkonzentration" und gibt die in der Volumeneinheit, dem Kubikzentimeter, enthaltene kleinste Menge an. Diese selbst, von F. Feigl[2]) die „Erfassungsgrenze" genannt, wird in μg oder γ angegeben, so daß sich die Empfindlichkeit aus γ/ccm berechnen läßt.

In dieser Form ändert sich jedoch ihr Wert im umgekehrten Sinne mit ihrer Größe, er ist also um so kleiner, je größer sie selbst ist. So zeigt z. B. die Silber-Rhodanin-Reaktion in ihrer Ausführung nach Wenger-Gutzeit[3]) noch 0,38 γ in 0,03 *ccm*, in derjenigen nach F. Feigl[4]) noch 0,012 γ in 0,03 *ccm* oder — in anderer Form — noch 1 γ in 5 *ccm* und schließlich in der Ausführung nach G. Ettisch und J. Tamchyna[5]) noch 0,25 γ in 10 *ccm* Lösung an. Daraus ergeben sich gemäß obiger Formel folgende Empfindlichkeitswerte: 12,7; 0,4; 0,2 und 0,025. Da

[1]) Mikrochemie 8, 75 (1930). — [2]) Mikrochemie 1, 4 (1923); vgl. diese Ztschrft. 63, 407 (1923). — [3]) Siehe Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse, S. 10, Akad. Verlagsges. Leipzig (1938). — [4]) Diese Ztschrft. 74, 380, 383 (1928). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. 94, 116 (1933).

aber offenbar die Empfindlichkeit um so größer ist, je größer das Volumen der Mengeneinheit ist, bedient man sich ziemlich allgemein des reziproken Wertes, bezieht ihn jedoch gleichzeitig auf 1 *g* erfaßbare Menge und sucht durch Beibehalten der Form eines Bruches dem Ausdruck einer Konzentrationsgröße doch gerecht zu werden. So erhalten die oben angeführten Beispiele die Werte: 1:80000, 1:2500000, 1:5000000 und 1:40000000. Hier geht nun beim Vergleich zweier Werte die größere Empfindlichkeit aus der größeren Zahl des Nenners hervor.

Gegen diese Darstellung ist nun von Z. Karaoglanov[1]) der Einwand erhoben worden, daß in dieser Form der Eindruck erweckt werde, als ob sich die Empfindlichkeit einer Reaktion in jedem beliebigen Volumen ermitteln lasse. Daher gibt er in seinen sehr umfassenden Untersuchungen[2]) die Empfindlichkeit in μg für 10 *ccm* Reaktionsvolumen an, das er im übrigen für alle seine Prüfungen verwendet. Auf diese Weise wird eine gute Einheitlichkeit der Angaben gewonnen, und es lassen sich aus den Unterschieden der μg-Werte interessante Schlüsse auf die die Empfindlichkeit beeinflussenden Faktoren ziehen.

Diese Einheitlichkeit erweckt aber auch wieder den Eindruck einer gewissen Einseitigkeit, vor allen Dingen, wenn man die aus anderen Verfahren ermittelten Empfindlichkeiten zum Vergleich heranzieht. Bei diesen werden Flüssigkeitsvolumina kleinerer Größe bis zu der eines Mikrotropfens verwendet. Es besteht aber die Vorstellung, daß es möglich sein müsse, alle diese Verfahren gewissermaßen auf einen Nenner zu bringen, um auf diese Weise die empfindlichste Reaktion zu finden und auf die geringste nachweisbare Menge zu kommen.

Diese Vorstellung mag nicht nur allgemein den Anlaß gegeben haben, die Bezeichnung der Grenzkonzentration zu verwenden — man findet sie z. B. auch in den Tabellen der internationalen Kommission, den „Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse“[3]) —, sondern sie mag auch Karaoglanov den Anstoß dazu gegeben haben, neben den einfachen Zahlenwerten des Volumens und der Menge auch die errechneten der Grenzkonzentration anzugeben. Ohne Zweifel wird dieser Ausdruck in seiner allgemeinen Form — in dem Beziehen auf 1 *g* Substanz — allen aus den verschiedensten Verfahren ermittelten Werten gerecht, aber man kann sich doch fragen, ob man hier nicht einem utopischen Ziele zustrebt und ob es nicht richtiger ist, den Wert für die Empfindlichkeit einfach aus den beiden Zahlenwerten durch Quotientbildung zu errechnen, ohne sie deshalb in den Angaben für die Durchführung der Reaktion verschwinden zu lassen.

---

[1]) Diese Ztschrft. **115**, 305, 331 (1938/39). — [2]) Diese Ztschrft. **114**, 81 (1938), **115**, 305 (1938/39) und **119**, 16 (1940); siehe auch diese Ztschrft. **121**, 92 (1941). — [3]) Akad. Verlagsges. Leipzig (1938).

Die Formel $E = v/\gamma$.

Das Nächstliegende hierzu ist die Bildung des reziproken Wertes, also eines Verdünnungsgrades und die Bildung seines Grenzwertes, also der „Verdünnungsgrenze" nach K. Heller[1]). Bezeichnet man das Volumen mit v, so stellt v/γ jenen Verdünnungsgrad dar, und es erhalten die oben angeführten Beispiele die Werte: 0,08; 2,5; 5,0 und 40,0. In ihnen wächst der Grenzwert mit der Empfindlichkeit zu größeren Zahlen.

Es gibt aber nicht nur der obige, mehr äußerliche Grund den Anlaß zu dem Änderungsvorschlag, sondern auch der tieferliegende der Beziehung der Reaktionsempfindlichkeit zu der sie bedingenden Intensität der Erscheinung. Karaoglanov[2]) macht darauf aufmerksam, daß die Empfindlichkeit der empfindlichsten Reaktionen in engen Grenzen variiere, was unzweifelhaft im Zusammenhang mit dem Gesichtssinn stehe. Er betont ferner, daß die Empfindlichkeit von der auftretenden Färbung und ihrer Intensität abhänge. Es ist somit die Empfindlichkeit bzw. der für sie ermittelte Wert nicht nur von den Faktoren der Reaktion, sondern auch von der Empfindlichkeit der Beobachtung abhängig und ihr Schwanken in engen Grenzen offenbar durch die Gleichmäßigkeit dieser Empfindlichkeit bedingt. Es wird ein gewisser unterer Schwellenwert der Beobachtung überschritten, und es ist offenbar dieser Betrag der Überschreitung, und damit der Betrag an Intensität bei den empfindlichsten, am stärksten anregenden Erscheinungen weitgehend der gleiche. Man kann nun durch Zuhilfenahme von Vorrichtungen, welche die Empfindlichkeit des Auges erhöhen, die Intensität der Erscheinung vergrößern und damit die Empfindlichkeitswerte steigern. Erinnert sei an die Verwendung besonderer Beleuchtungseinrichtungen, Maßnahmen zur Kontrastierung der Farben und Trübungen und die Möglichkeit der Summierung der Eindrücke durch die Photoplatte.

Aus alledem geht klar hervor, daß die Reaktionsempfindlichkeit nicht etwa einem Minimalwert der erfaßten Menge entspricht, sondern einem solchen der Beobachtung, d. h. der von dieser erfaßten Intensität. Streng genommen ist selbst unter den Bedingungen der höchsten Empfindlichkeit einer Reaktion die erfaßte Menge ein Maximalwert, nämlich der durch die Reaktion erfaßten Moleküle. Wäre er es nicht, so könnte man mit Recht der Reaktion den Vorwurf der Unvollständigkeit machen, und es bestünde die Möglichkeit, daß durch eine unbeabsichtigte Änderung dieser Reaktion noch mehr Moleküle erfaßt werden.

Zwischen der Intensität der Erscheinung und der Empfindlichkeit aber bestehen reziproke Beziehungen. Die Intensität, etwa einer gefärbten Lösung, wächst mit der färbenden Menge und sinkt mit wachsendem Volumen. Bezeichnet man die Empfindlichkeit mit E und die

[1]) Mikrochemie 8, 141 (1930). — [2]) Diese Ztschrft. **114**, 109 (1938).

Intensität mit I, so ist für $E = v/\gamma$ $I = \gamma/v$ und $E \cdot I = 1$ bzw. eine konstante Größe K. Ist E eine Verdünnungsgröße, so ist I eine solche der Konzentration. Die Empfindlichkeit ist also eine durch das Volumen, die erfaßte Menge und die Beobachtung veränderliche Größe. Unter der „Reaktionsempfindlichkeit" versteht man aber ihren unteren Grenzwert nach der Menge bzw. den oberen nach dem Volumen. Wie sich später zeigen wird, ist diese Bezeichnung noch zu allgemein, sie möge spezieller die „Nachweisempfindlichkeit" genannt werden; ihr Symbol sei E_N. Danach ist $E_N = v/\gamma_{min}$ bzw. v_{max}/γ, gleich K/I_{min} und die zugehörige Intensität $I = K \cdot \gamma_{min}/v$. Die Nachweisempfindlichkeit ist also das Volumen des Mengenminimums bzw. das Volumenmaximum der Menge einer möglichst vollständig verlaufenden, beobachtbaren Reaktion.

Die Reproduzierbarkeit und die Übereinstimmung der Werte.

Zur Bestimmung von E_N wird es aber, wie auch Karaoglanov betont, notwendig sein, daß die Versuchsbedingungen ganz eindeutig festgelegt und auch bei der Anwendung eingehalten werden, denn es haben die Arbeiten des genannten Forschers die wichtige Erkenntnis gefördert, daß die Reaktionsempfindlichkeit eine Funktion des Ablaufs der Reaktion nach allen ihren Faktoren ist. Werden außer diesen auch die Daten der Beobachtung befolgt, so ist auch eine gute Reproduzierbarkeit der Werte zu erwarten, wie sie Karaoglanov vor allen Dingen für die empfindlichsten Reaktionen feststellen konnte.

Wahrscheinlich aber wird man stets mit einer Divergenz der Werte beim Vergleich verschiedener Verfahren miteinander zu rechnen haben. Im Wettstreit um die Eignung werden sich diese Differenzen wohl noch etwas ausgleichen, ohne daß damit aber ein Gesamturteil über die Eignung der Verfahren gewonnen sein wird. Die Unterschiede der Verfahren werden schließlich jedem sein besonderes Anwendungsgebiet zuweisen[1]).

Zusammenfassung.

Es wird vorgeschlagen, die qualitative Empfindlichkeit chemischer Reaktionen als Nachweisempfindlichkeit durch die Verdünnungsgrenze und nicht, wie zumeist üblich, durch die Grenzkonzentration anzugeben, da hierdurch einfachere Werte erhalten werden, die auch mit der Größe wachsen.

Anzugeben wären somit das Volumen in Kubikzentimetern, die erfaßte Menge in Gamma und der Quotient beider: ccm/γ.

---

[1]) Die spektrographische Bestimmung der Nachweisempfindlichkeit ist hier nicht behandelt worden, obgleich auch sie von der Verwendung wäßriger Lösungen auszugehen vermag. Es ist noch sehr fraglich, ob hier dem Flüssigkeitsvolumen die gleiche Bedeutung zukommt wie bei den einfacheren und unmittelbaren optischen Verfahren.

Es wird gezeigt, daß die Nachweisempfindlichkeit nicht einem Minimalwert der Menge, sondern einem solchen der beobachteten Intensität entspricht. Danach ist sie das diesem Intensitätsminimum entsprechende Mengenminimum bzw. Volumenmaximum und ist E_N zu berechnen aus v/γ_{min} bzw. v_{max}/γ.

Aachen, den 26. November 1940.

Über eine neue Fehlermöglichkeit bei der Schwefelsäurebestimmung als Bariumsulfat.

Von

A. Schleicher, Aachen.

[Eingegangen am 13. Dezember 1940.]

Bekanntlich werden einfache Filtrierpapiere dadurch für quantitative Bestimmungszwecke brauchbar gemacht, daß man ihren Mineralgehalt durch Waschen mit starker Salz- und Flußsäure beseitigt und die überschüssige Säure durch Behandeln mit destilliertem Wasser entfernt. Man erreicht dadurch nicht nur einen niedrigen und daher auch leicht konstant zu haltenden Aschengehalt, sondern man kann auch Niederschläge, die man auf dem Filter gesammelt hat, durch Waschen mit Säuren und Wasser von Begleitsalzen aus der Fällungsreaktion befreien.

Die durch die Säurebehandlung von ihren mineralischen Bestandteilen befreite Faser hält jedoch nicht nur die überschüssige Säure außerordentlich stark fest, so daß große Mengen an Waschwasser notwendig sind, sondern sie ist darüber hinaus auch bestrebt, die durch die Säurebehandlung offenbar entstandenen Lücken in ihrem Bau wieder aufzufüllen. Man kann diese Erscheinung wohl als eine adsorptive bezeichnen, da sie in keinem gesetzmäßigen Zusammenhang zur Fasermenge steht; auch wird durch diese adsorptive Bindung der ursprünglich vorhandene Mineralgehalt nicht wieder erreicht. Gleichwohl ist es berechtigt, von Adsorptivkräften zu sprechen, da die Bindung unter Umständen eine sehr starke ist. Auch bezüglich der Natur der zur Bindung gelangenden Stoffe (Säuren und Salze) besteht keine besondere Auswahl, so daß man zweckmäßig mit einer Bindung aller in der chemischen Analyse auftretenden Salze und Säuren rechnen wird.

In einem besonderen, bisher nur wenig beachteten Fall spielt jedoch dieses Adsorptionsvermögen eine verhängnisvolle Rolle, und zwar bei der Bestimmung der Schwefelsäure als Bariumsulfat. Das als Fällungsmittel im Überschuß zugesetzte Bariumchlorid wird nämlich festgehalten und läßt sich auch durch die vorgeschriebene Waschung mit heißem Wasser nicht beseitigen.

Es wurde in zahlreichen Versuchen an Filtern sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von Bariumsulfat festgestellt, daß das bis zum Ausbleiben der Reaktion auf Chlor-Ion fortgesetzte Auswaschen das gebundene Bariumsalz nicht zu entfernen vermag. Dabei wurden bis zu 300—400 *ccm* heißes Wasser verwendet und dieses wurde spritzend aufgebracht. Es konnte aber auch festgestellt werden, daß die zurückgehaltene Menge für Filter gleichen Durchmessers annähernd konstant ist, jedoch bei den für die $BaSO_4$-Filtration speziell empfohlenen Filtersorten[1]) bei einem Durchmesser von 11 *cm* immerhin etwa 1 *mg* beträgt.

Da es nun wegen der Löslichkeit des Bariumsulfats sowohl in heißem Wasser — bei 100° 0,39 *mg*/100 *ccm* — als auch in Salzsäure — 6,7 *mg* in 100 *ccm* 1,82%iger Säure — nicht möglich ist, mit Säuren auszuwaschen, so bleiben zur Vermeidung der Fehler nur zwei Möglichkeiten.

Der eine Weg wäre der, sich irgendwie mit der erwähnten Erscheinung abzufinden und dem Aschenwert des Filters eine zusätzliche Korrektur zu geben. Es war damit zu rechnen, daß die großen Mengen Waschwasser, die aufzuwenden sind, eine gewisse Menge $BaSO_4$ wieder auflösen würden und somit ein Ausgleich geschaffen würde. Sorgfältige Untersuchungen an einer titrimetrisch eingestellten Schwefelsäure zeigten, daß die vom Waschwasser gelösten Mengen $BaSO_4$ sehr gering, dagegen die adsorbierten Mengen nicht genügend konstant und im Vergleich zum eigentlichen Aschengewicht der Filter zu hoch waren. Die Übergewichte schwankten zwischen 1,0 und 1,2 *mg*, während die Filterasche 0,06 *mg* betrug.

Es blieb somit der weitere Weg, die adsorbierenden Kräfte der Filter vor dem Aufgießen der Fällungsmutterlauge durch andere Stoffe abzusättigen, und es zeigte sich, daß hierzu schon eine nicht zu konzentrierte Salzsäure genügt. Spült man also die Filter nach dem Einlegen in die Trichter mit mäßig verdünnter Salzsäure, so findet weiterhin keine oder doch eine nur ganz geringe Adsorption von $BaCl_2$ statt. Dabei ist es offenbar wichtig, daß diese Operation vor dem Aufgeben der Mutterlauge erfolgt, denn bei gleichzeitiger Anwesenheit von Bariumchlorid neben der durch die Fällung freier Schwefelsäure entstehenden Salzsäure findet eine Bindung des Salzes und nicht der Säure statt.

Der Aschengehalt der Filter ist alsdann nach vorschriftsmäßigem Auswaschen der ursprüngliche.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Filter, die zu quantitativen Bestimmungen von Sulfat-Ion dienen, Bariumchlorid aus seiner Lösung adsorptiv fest-

[1]) Es kamen nur deutsche Fabrikate zur Untersuchung.

halten und es auch bei reichlichem Waschen mit heißem Wasser nicht an dieses abgeben.

Zur Behebung dieses Übelstandes wird empfohlen, die Filter vor der Verwendung im Trichter mit mäßig konzentrierter Salzsäure zu spülen und dann, wie vorgeschrieben, mit heißem Wasser auszuwaschen. Es ist alsdann nicht mit einer Erhöhung des Aschenwertes zu rechnen.

Aachen, Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der Hochschule und

Düren, Laboratorium der Fa. Carl Schleicher und Schüll,
14. November 1940.

Empfindlichkeit chemischer Reaktionen.

IV. Teil:

Reaktionen von organischen Verbindungen[1]).

Von

Z. Karaoglanov.

[Eingegangen am 11. Oktober 1940.]

A. Ziel und Methode der Untersuchung.

Eine eingehendere Untersuchung der Reaktionsempfindlichkeiten von organischen Verbindungen war nicht nur deswegen wünschenswert, weil sie die dürftigen bisherigen Angaben in dieser Beziehung ergänzen würde, sondern auch aus folgenden Gründen:

a) Der größte Teil der Reaktionen der organischen Verbindungen verläuft zwischen Nichtelektrolyten und komplexen Elektrolyten oder lediglich zwischen Nichtelektrolyten. Diese Umsetzungen stellen also in dieser Hinsicht, im Vergleich mit den von mir bisher untersuchten Reaktionen von Kationen und Anionen[1]), Besonderheiten dar, und es war von Interesse, den Einfluß dieser Besonderheiten auf die Empfindlichkeitsbestimmungen zu untersuchen.

b) Die Reaktionen der organischen Verbindungen sind sehr verschiedenartig. Sie bestehen z. B. aus Bromieren, Esterifizieren, Kondensationsreaktionen, Zersetzungsreaktionen usw. Sie unterscheiden sich meistens wesentlich von den Reaktionen der anorganischen Verbindungen.

c) Die Reagenzien der organischen Verbindungen sind meistens polykomponentig. Dieser Umstand ermöglicht es, den Einfluß der verschiedenen Komponenten auf die Empfindlichkeitswerte zu untersuchen.

d) Sehr oft wird ein und dasselbe Reagens als solches für verschiedene organische Verbindungen benutzt. Es war nun von Interesse, zu verfolgen,

[1]) I. Teil: diese Ztschrft. **114**, 81 (1938); II. Teil: diese Ztschrft. **115**, 305 (1938/39); III. Teil: diese Ztschrft. **119**, 16 (1940).

ob zwischen den Empfindlichkeiten solcher Reaktionen und der chemischen Natur der organischen Verbindungen ein Zusammenhang besteht.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Reaktionen von 20 der gewöhnlichsten organischen Verbindungen untersucht. Es sind dabei solche Reaktionen untersucht worden, deren Empfindlichkeit verhältnismäßig groß und nach der Methodik der vorliegenden Untersuchungen bestimmbar war. Die Untersuchungen wurden im allgemeinen auf dieselbe Weise ausgeführt wie meine früheren Arbeiten über die Empfindlichkeit der Kationen- und Anionen-Reaktionen. Die dabei eingehaltenen Hauptbedingungen sind die folgenden: Von der betreffenden reinen organischen Verbindung wurden einige Lösungen mit genau bekannter Konzentration vorbereitet, und zwar war jede nachfolgende Lösung zehnmal verdünnter als die vorhergehende. Außerdem wurden auch die Reagenzienlösungen mit bekannter Konzentration bereitet, wobei ebenfalls von reinsten Präparaten ausgegangen wurde.

Die Versuche wurden serienweise und bei Zimmertemperatur ausgeführt. Stets wurde ein Blindversuch neben den Hauptversuchen einer Versuchsreihe durchgeführt. Bei allen Versuchen betrug das Gesamtvolumen der einzelnen Proben 10 *ccm*. Die Beobachtungen wurden mit freiem Auge und nach bestimmten Zeitabständen vorgenommen. Die letzte Beobachtung wurde aber nach 24 Stdn. angestellt. Als Grenzversuch wurde derjenige angenommen, bei welchem eine gerade noch erkennbare Veränderung eintrat.

Auf Abweichungen von dieser allgemeinen Arbeitsweise werde ich an den betreffenden Stellen ausdrücklich hinweisen.

B. Aliphatische Verbindungen.

I. Reaktionen des Äthylalkohols, C_2H_5OH.

Die Ausgangslösungen für alle nachstehenden Versuche mit Äthylalkohol hatten folgende Konzentrationen:

C_2H_5OH-Lösung I enthält 0,0736 *g* C_2H_5OH in 1 *ccm*.
C_2H_5OH-Lösung II „ 0,00736 „ „ „ 1 *ccm*.
C_2H_5OH-Lösung III „ 0,000736 „ „ „ 1 *ccm*.

Es wurden die Jodoform- und die Äthylacetatreaktion untersucht. In Tabelle I (S. 95) sind die von mir bestimmten Empfindlichkeiten der Reaktionen zusammengestellt.

Für diese und auch für die übrigen zusammenfassenden Tabellen gilt folgendes: In der ersten Spalte entspricht jede Nummer einer Versuchsreihe. In der zweiten Spalte sind die Mengen der zu prüfenden Lösungen bei den Grenzversuchen angegeben. In der dritten Spalte sind die Wasservolumina enthalten, die zum Erreichen des konstanten Volumens von 10 *ccm* angewendet worden sind. Die vierte Spalte enthält Angaben über die Konzentration der Reagenzien, der Zusätze und die von ihnen

angewendeten Mengen. Hier sind auch andere Versuchsbedingungen angegeben, z. B. die Dauer der Einwirkung, die Temperatur, bei der Fällungen durchgeführt wurden, die Ausführungsart usw. In den letzten zwei Spalten sind die Reaktionsempfindlichkeiten angegegeben, und zwar stellen die Zahlen der fünften Spalte die Empfindlichkeit der betreffenden Reaktion in γ der betreffenden organischen Verbindung für 10 *ccm* dar, und schließlich stellen die Zahlen der letzten Spalte das Volumen in Kubikzentimeter dar, in dem 1 *g* des betreffenden chemischen Individuums noch nachgewiesen werden kann. Sie sind aus den Zahlen der fünften Spalte berechnet. Wo nichts weiter angegeben ist, gelten die in der Tabelle angegebenen Versuchsergebnisse für eine Einwirkungsdauer von 24 Stdn., für gewöhnliche Temperatur und für gewöhnliche Ausführungsweise.

Die Angaben der Tabelle I (S. 95) bedürfen noch der folgenden Ergänzungen und Erläuterungen:

1. Die Jodoformreaktion verläuft bekanntlich nach der Gleichung:

$$C_2H_5OH + 6\,KOH + 4\,J_2 \longrightarrow CHJ_3 + HCOOK + 5\,KJ + 5\,H_2O.$$

Es wird empfohlen, die Reaktion bei 50—60° auszuführen[1]). R. Kunz[2]) schlägt vor, als Reagenzien Lösungen von Kaliumjodid und Kaliumpersulfat anstatt Lösungen von Jod und Kaliumhydroxyd anzuwenden. Die Angaben über die Empfindlichkeit dieser Reaktion sind widersprechend: Nach L. Rosenthaler[1]) ist sie 1:1000, nach V. Jakschar[3]) 7:1000 und nach I. M. Korenman[3]) 1:23000.

Meine Bestimmungen wurden mit 0,1 n-Jodlösung, wie sie in der Jodometrie gebraucht wird, und mit n-Kaliumhydroxydlösung ausgeführt. Die Angaben unter Nr. 1—6 gelten für die Empfindlichkeit der Reaktion als Fällungsreaktion und diejenigen unter Nr. 7 für die als Geruchsreaktion. Man ersieht aus der Tabelle, daß die Reaktionsempfindlichkeit überhaupt gering ist und je nach den Versuchsbedingungen in ziemlich weiten Grenzen variiert. Sie ist größer, wenn die KOH-Menge verhältnismäßig groß ist und wenn die Reaktion als Geruchsreaktion untersucht wird (vgl. Nr. 6). Es wurde ferner festgestellt, daß die Reaktionsempfindlichkeit mit der Dauer der Einwirkung zunimmt, während mit der Erhöhung der Temperatur die Empfindlichkeit der Reaktion als Fällungsreaktion abnimmt und als Geruchsreaktion zunimmt.

2. Die Äthylacetatreaktion stellt eine typische Geruchsreaktion dar. Für ihre Untersuchung wurden eine 2,5 n-Natriumacetatlösung und konz. H_2SO_4 angewendet. Bei der Betrachtung der in Tabelle I

[1]) L. Rosenthaler, Der Nachweis organischer Verbindungen. Die chemische Analyse XIX/XX. 2. Aufl., S. 72 (1923). — [2]) Diese Ztschrft. **59**, 302 (1920). — [3]) I. M. Korenman, diese Ztschrft. **93**, 335 (1933).

Tabelle I.

Reaktionen des Äthylalkohols.

Die Stammlösung I enthielt 0,0736 *g* C_2H_5OH in 1 *ccm*.

Nr.	Äthylalkohollösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	Volumen und Konzentration des Reagenses	Empfindlichkeit der Reaktion: in γ für 10 *ccm*	Empfindlichkeit der Reaktion: 1 *g* C_2H_5OH kann nachgewiesen werden in einer Lösung von *ccm*
1	1,5 *ccm* C_2H_5OH II	6,5	1 *ccm* n-KOH-Lösung + 1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung	11 040	906
2	3,0 „ „ II	1,0	1 „ „ + 5 „ „	22 080	453
3	0,9 „ „ II	6,1	2 „ „ + 1 „ „	6 620	1 511
4	2,0 „ „ II	6,5	0,5 „ „ + 1 „ „	14 720	679
5	0,7 „ „ II	3,3	5 „ „ + 1 „ „	5 152	1 941
6	1,0 „ „ III	6,0	2 „ „ + 1 „ „	736	13 586
			nach dem Geruch von Jodoform.		
7	0,7 *ccm* C_2H_5OH II	5,3	2 *ccm* 2,5 n-$NaCH_3COO$-Lösung + 2 *ccm* konz. H_2SO_4	5 152	1 941
8	1,5 „ „ II	3,5	4 „ „ + 1 „ „	11 040	906
9	0,7 „ „ II	4,3	1 „ „ + 4 „ „	5 152	1 941
10	1,0 „ „ II	6,5	2 „ „ + 0,5 „ „	7 360	1 359

angegebenen Resultate muß man berücksichtigen, daß beim Zusammenbringen von Äthylalkohol, Natriumacetat und Schwefelsäure gleichzeitig der Geruch nach Äthylacetat und nach Essigsäure auftritt. Welcher von den beiden überwiegen wird, hängt natürlich von den Versuchsbedingungen ab. Es zeigte sich, daß es am zweckmäßigsten ist, nach dem Zusammenbringen der Lösungen die Proben einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, alsdann bis zum Sieden zu erhitzen und hierauf den Geruch zu prüfen. Auf solche Weise wurden die in Tabelle I angegebenen Resultate erhalten. Es sei betont, daß die Feststellung des Estergeruchs, ganz besonders für den Grenzversuch, sehr subjektiv ist.

II. Reaktionen des Formaldehyds, HCHO.

Von den zahlreichen Reaktionen dieser Verbindung wurden untersucht: Die Reduktionswirkung gegenüber Silberverbindungen und Fehlingscher Lösung, die Wirkung auf mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung, die Fällungsreaktion mit Phenylhydrazinhydrochlorid und die Farbreaktion mit Phenolphthalein und Ammoniak. Für diese Untersuchungen wurden folgende Lösungen von Formaldehyd benutzt:

HCHO-Lösung I enthält 0,02828 *g* HCHO in 1 *ccm*

HCHO-Lösung II enthält 0,002828 *g* HCHO in 1 *ccm* usw.

In Tabelle II (S. 97) sind die Resultate dieser Untersuchungen zusammengestellt.

Folgende Ergänzungen sind den Angaben dieser Tabelle hinzuzufügen.

1. Reaktion mit Silberverbindungen. B. Tollens[1]) und E. Salkowsky[2]) haben für diese Reaktion ein spezielles Reagens, das Silbernitrat, Ammoniak und Kaliumhydroxyd in bestimmten Mengen enthält, empfohlen. Für meine Untersuchungen habe ich 0,1 n-Silbernitratlösung und normale Lösungen von Kaliumhydroxyd und Ammoniak benutzt. Das hat mir die Möglichkeit gegeben, die Reaktion unter verschiedenen Bedingungen zu untersuchen.

Man ersieht aus Tabelle II, daß je nach den Versuchsbedingungen die Reaktionsempfindlichkeit sehr verschieden ist. Sie ist verhältnismäßig gering, wenn die Versuche ohne Kaliumhydroxyd ausgeführt werden, und zwar um so geringer, je größer die Ammoniakmenge ist (vgl. Nr. 1, 2 und 3). Zu berücksichtigen ist dabei noch, daß die Angaben der Versuche unter Nr. 1—3 für eine Versuchsdauer von 48 Stdn. gelten und daß für eine kürzere Versuchsdauer die Empfindlichkeit noch niedriger ausfällt. Das elementare Silber, das unter diesen Bedingungen entsteht, tritt oft als blaue kolloide Lösung auf, die aber schnell in eine weiße Suspension übergeht und schließlich ausflockt. Man beobachtet hier

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **14**, 1950 (1881); **15**, 1635 und 1828 (1882); vgl. diese Ztschrft. **22**, 260 (1883). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **15**, 1738 (1882); vgl. diese Ztschrft. **22**, 260 (1883).

Tabelle II.

Reaktionen des Formaldehyds.

Die Stammlösung I enthielt 0,02828 *g* HCHO in 1 *ccm*.

Nr.	Formaldehydlösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	Volumen und Konzentration des Reagenses. Versuchsdauer. Temperatur.	Empfindlichkeit der Reaktion: in γ für 10 *ccm*	Empfindlichkeit der Reaktion: 1 *g* HCHO kann nachgewiesen werden in einer Lösung von *ccm*
1	4 *ccm* HCHO-Lösung IV	4	1 *ccm* n-NH_3-Lösung + 1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung. Nach 48 Stdn.	113	88 496
2	2 „ „ IV	6,5	0,5 „ „ + 1 „ „ „	56	178 571
3	1 „ „ II	3,0	5 „ „ + 1 „ „ „	2 828	3 536
4	0,7 „ „ V	6,8	1 *ccm* n-NH_3-Lsg. + 0,5 *ccm* n-KOH-Lsg. + 1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lsg.	19,8	505 050
5	0,5 „ „ V	8,3	0,5 „ „ + 0,2 „ „ + 0,5 „ „	14,1	709 220
6	0,7 „ „ V	3,8	2 „ „ + 0,5 „ „ + 3,0 „ „	19,8	505 050
7	9 *ccm* HCOH-Lösung III	0	1 *ccm* Fehlingsche Lösung. Beim Erhitzen	2 545	3 929
8	1 „ „ II	7	2 „ „ „	2 828	3 536
9	5 „ „ III	3	2 „ „ Bei gewöhnlicher Temperatur	14 140	70 921
10	1 „ „ II	4	5 „ „ „	2 828	3 536
11	1 *ccm* HCHO-Lösung III	7	1 *ccm* $C_6H_5NHNH_2$. HCl-Lösung I + 1 *ccm* CH_3COONa-Lösung	283	35 336
12	8 „ „ IV	1	0,5 „ „ I + 0,5 „ „	226	44 248
13	1 „ „ III	6,5	0,5 „ „ I + 2 „ „	283	35 336
14	8 „ „ IV	0	1 „ „ II + 1 „ „	226	44 248
15	4 „ „ IV	4	2 „ „ I —	113	88 496
16	5 „ „ IV	4	1 „ „ II —	141	70 922
17	5 „ „ III	4	1 „ „ III —	1 414	7 092
18	1 *ccm* HCHO-Lösung IV	0	9 *ccm* Fuchsinlösung	28,3	353 360
19	5 „ „ V	4	1 „ „	14,1	709 220
20	5 „ „ V	4,5	0,5 „ „	14,1	709 220
21	0,5 *ccm* HCHO-Lösung I	0,5	9 *ccm* (Phenolphthalein + NH_3)	14 140	709
22	1 „ „ III	7	2 „ „ + „	283	35 336
23	1 „ „ IV	8	1 „ „ + „	28,3	353 360
24	1 *ccm* HCHO-Lösung III	—	Nach dem Geruch	2 828	3 536

also ein schnelles Übergehen von dem feindispersen in den grobdispersen Zustand. Die Reduktion wird oft von einer Silberspiegelbildung begleitet. Dieser Vorgang wird begünstigt, wenn Formaldehyd und Ammoniak im Überschuß sind.

Wenn als Reagenzien Silbernitrat, Ammoniak und Kaliumhydroxyd angewendet werden (vgl. Nr. 4—6), so verläuft die Reaktion viel schneller, ihre Empfindlichkeit ist viel größer und ihre Empfindlichkeit hängt nicht davon ab, ob die Beobachtungsdauer 1 Stde. oder 24 Stdn. beträgt. Nur wenn die Ammoniakmenge größer ist, verläuft die Reaktion langsamer. Die in Gegenwart von Kaliumhydroxyd entstandenen Silberabscheidungen sind viel dunkler, ganz besonders in den Proben mit mehr Formaldehyd. Hinsichtlich der Ausflockung der Suspensionen und der Spiegelbildung gilt das oben Gesagte.

2. Reaktion mit Fehlingscher Lösung. Die für diese und für die nachfolgenden Untersuchungen angewendete Fehlingsche Lösung wurde auf folgende Weise bereitet: Lösung I enthielt 35 *g* $CuSO_4.5\,H_2O$ gelöst in Wasser zu 500 *ccm*; Lösung II enthielt 175 *g* Seignettesalz und 50 *g* Natriumhydroxyd gelöst in Wasser zu 500 *ccm*. Von beiden Lösungen wurden gleiche Volumina kurz vor dem Verbrauch zusammengemischt.

Die Reduktionswirkung des Formaldehyds auf Fehlingsche Lösung war schon B. Tollens[1]) bekannt. Meine Versuche ergaben, daß dieser Reaktion einige Besonderheiten eigen sind, die aus dem Folgenden klar werden:

Die Grenzversuche Nr. 7 und 8 wurden unter Erhitzen durchgeführt, d. h. die Proben wurden zum Sieden erhitzt und dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Grenzversuche Nr. 9 und 10 wurden bei gewöhnlicher Temperatur angestellt. Ferner betrug bei den Grenzversuchen 7 und 8 die Versuchsdauer 24 Stdn. und bei den übrigen 48 Stdn.

Man ersieht aus Tabelle II, daß die Reaktionsempfindlichkeit vor allem davon abhängt, ob die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur oder bei hoher Temperatur verläuft. Ferner sind die Empfindlichkeitswerte von der Reagensmenge abhängig.

Zu beachten ist noch das Folgende. Wenn die Versuche beim Erhitzen mit 1 oder 2 *ccm* Fehlingscher Lösung durchgeführt werden, so sind die Versuchsbedingungen am günstigsten. Ist aber die Menge des Reagenses größer, z. B. 5 *ccm*, so entsteht beim Erhitzen auch in dem Blindversuch ein roter Niederschlag. Demzufolge ist es unter diesen Umständen unmöglich, den Grenzversuch zu bestimmen. Es ist also klar, daß die Bestimmungen zu großen Irrtümer führen können, wenn diese Tatsache nicht berücksichtigt wird.

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **14**, 1950 (1881); vgl. diese Ztschrft. **22**, 260 (1883).

Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft die Reaktion um so langsamer, je geringer die Reagensmenge ist. In dem Blindversuch entsteht unter solchen Bedingungen auch nach 96 Stdn. kein Niederschlag, auch wenn die Menge der Fehlingschen Lösung 5 *ccm* beträgt. Es ist deswegen zweckmäßiger, die Versuche mit mehr Fehlingscher Lösung bei gewöhnlicher Temperatur auszuführen.

Ein anderer Grund, die Versuche bei Zimmertemperatur mit mehr Fehlingscher Lösung durchzuführen, ist der folgende. Es wurde festgestellt, daß bei Durchführung der Versuche mit geringer Reagensmenge die Reaktion die Anomalie zeigt, daß rote Niederschläge in Proben mit weniger Formaldehyd entstehen, während in Proben mit mehr Formaldehyd ganz geringe oder keine Abscheidungen entstehen; mit anderen Worten, der Reaktionseffekt ist unter sonst gleichen Bedingungen nicht der Formaldehydmenge proportional.

Die Reaktion zwischen Formaldehyd und Fehlingscher Lösung wird noch dadurch charakterisiert, daß die Niederschlagsbildung von einer Gasentwicklung begleitet wird.

3. Reaktion mit Phenylhydrazinhydrochlorid. Diese Reaktion beruht auf der Bildung des schwerlöslichen Phenylhydrazons. Emil Fischer[1]) empfiehlt dabei, als Reagens eine frisch bereitete Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat anzuwenden. J. Böeseken[2]) schlägt für denselben Zweck eine Lösung von Phenylhydrazin in schwefliger Säure vor. Andere Forscher empfehlen eine Lösung von Phenylhydrazin in Essigsäure[3]). Die Empfindlichkeit der Reaktion ist unbekannt.

Für diese und die nachfolgenden Untersuchungen habe ich folgende Lösungen benutzt:

1. $C_6H_5NHNH_2$.HCl-Lösung I enthält 7,5 *g* $C_6H_5NHNH_2$.HCl in 100 *ccm*
2. $C_6H_5NHNH_2$.HCl-Lösung II „ 0,75 *g* „ „ 100 *ccm*
3. $C_6H_5NHNH_2$.HCl-Lösung III „ 0,075 *g* „ „ 100 *ccm*
4. 7 *g* $CH_3COONa.3\,H_2O$ „ 100 *ccm*.

Man ersieht aus Tabelle II, daß vier Versuche mit Phenylhydrazinhydrochlorid und Natriumacetat, die übrigen nur mit Phenylhydrazinhydrochlorid ausgeführt worden sind. Außerdem wurden für manche Versuche konzentriertere Lösungen und für andere verdünntere Lösungen von Phenylhydrazinhydrochlorid verwendet. Es folgt aus den Versuchsergebnissen, daß die Empfindlichkeitswerte von allen diesen Faktoren abhängen.

Die Erscheinungen, welche diese Reaktion charakterisieren, sind die folgenden: Es entsteht beim Zusammenbringen der Lösungen eine

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **17**, 572 (1884); vgl. diese Ztschrft. **25**, 228 (1886). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **51**, 511 (1912). — [3]) L. Rosenthaler, a. a. O., S. 115.

weiße Suspension, die beim Stehen gelblich wird und dann um so langsamer ausflockt, je geringer die Formaldehydmenge gewesen ist. Zu beachten ist dabei, daß die Blindprobe beim längeren Stehen auch trübe wird. Deswegen dürfen bei diesen Bestimmungen die Versuche nicht mehr als 5 Stdn. dauern. Dasselbe gilt auch für die nachfolgenden Reaktionen, bei welchen Phenylhydrazinhydrochlorid als Reagens benutzt wurde.

Die in Tab. II (S. 97) angegebenen Versuche sind bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt worden. Vergleichende Versuche haben gezeigt, daß beim Erhitzen die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt. Trotzdem ist aber das Erhitzen nicht zu empfehlen, weil bei hoher Temperatur die Geschwindigkeit des Vorganges, durch den die Reaktionserscheinungen verunreinigt werden, ebenso zunimmt.

4. Die Reaktion mit Fuchsinlösung. Diese Reaktion beruht auf der von H. Schiff (1866) festgestellten Tatsache, daß eine mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung durch die Einwirkung von Aldehyd rot wird. Die Ursache der Färbung ist von mehreren Verfassern untersucht worden[1]).

Die für meine Versuche angewendete Fuchsinlösung wurde folgendermaßen bereitet: 0,005 *g* Fuchsin wurden in 250 *ccm* Wasser gelöst; zu der Lösung wurden 2 *ccm* n-Essigsäure und so viel $NaHSO_3$ zugesetzt, daß beim Stehen in einem verstopften Glas nach zwei Tagen Entfärbung eintrat. — Es folgt aus den Versuchsergebnissen (vgl. Nr. 18, 19 und 20), daß die Reaktion sehr empfindlich ist und daß ihre Empfindlichkeit mit der Abnahme der Reagensmenge etwas zunimmt.

5. Reaktion mit Ammoniak und Phenolphthalein. Wenn zu einer Lösung, die Phenolphthalein und Ammoniak enthält, Formaldehyd zugesetzt wird, so wird bekanntlich die Lösung entfärbt infolge der Reaktion:

$$6\,HCHO + 4\,NH_3 \longrightarrow (CH_2)_6N_4 + 6\,H_2O.$$

Die für meine Versuche verwendete Reagenslösung wurde in folgender Weise hergestellt: Zu 5 *ccm* einer 1%igen Lösung von Phenolphthalein in Alkohol wurde 0,1 *ccm* einer n-Ammoniaklösung zugesetzt; es wurde mit Wasser auf 250 *ccm* verdünnt. — Wie zu erwarten war, nimmt die Empfindlichkeit der Reaktion mit der Zunahme der Reagensmenge ab (vgl. Nr. 21, 22 und 23).

6. Man ersieht aus Tabelle II, daß nach dem Geruch 2828 *γ* HCHO in 10 *ccm* entdeckt werden können. Die Bestimmung wurde folgendermaßen ausgeführt: Es wurden in Erlenmeyer-Kolben mit geschliffenen Stopfen einige Formaldehydlösungen mit bekannter Konzentration

[1]) Vgl. H. Wieland und G. Scheuing, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **54**, 2527 (1921); R. Rumpf, vgl. diese Ztschrft. **109**, 139 (1937); Th. Sabalitschka und Clotilde Harnisch, vgl. diese Ztschrft. **70**, 67 (1927).

bereitet, kräftig geschüttelt und nach dem Geruch geprüft. Auf dieselbe Weise wurde die Nachweisempfindlichkeit mit Hilfe des Geruchs auch an den anderen untersuchten Verbindungen bestimmt.

III. Reaktionen des Acetaldehyds, CH_3CHO.

Die Stammlösung für diese Bestimmung enthielt 0,04 *g* CH_3CHO in 1 *ccm*. Es wurden die Empfindlichkeitswerte der Reaktionen mit Silberverbindungen, mit Fehlingscher Lösung, mit Phenylhydrazinhydrochlorid, mit Fuchsinlösung und mit Natriumhydroxydlösung bestimmt. Die verwendeten Reagenslösungen und die Versuchsergebnisse sind in Tabelle III (S. 102) zusammengestellt.

1. Reaktion mit Silberverbindungen. Die Erscheinungen, welche diese Reaktion charakterisieren, sind im allgemeinen gleich denjenigen, welche bei der entsprechenden Reaktion mit Formaldehyd beobachtet wurden. Es folgt aus den Versuchsergebnissen, daß die Empfindlichkeit der Reaktion gering ist, wenn als Reagens Silbernitrat und Ammoniak angewendet werden. Hingegen ist die Reaktionsempfindlichkeit sehr groß, wenn das Reagens außerdem Kaliumhydroxyd enthält.

2. Reaktion mit Fehlingscher Lösung. Man ersieht aus Tabelle III, daß die Empfindlichkeit dieser Reaktion gleich ist, unabhängig davon, ob sie bei Zimmertemperatur oder beim Erhitzen ausgeführt wird. In dieser Hinsicht unterscheidet sich die Reaktion mit Acetaldehyd von derjenigen des Formaldehyds. Die beiden Reaktionen unterscheiden sich ferner dadurch, daß die Reaktionsempfindlichkeit des Formaldehyds viel größer ist und daß die Reaktion des Acetaldehyds nicht von Gasentwicklung begleitet ist.

3. Reaktion mit Phenylhydrazinhydrochlorid. Meine Bestimmungen wurden bei Zimmertemperatur und mit denselben Reagenslösungen (vgl. S. 99) ausgeführt. Aus Tabelle III ist zu ersehen, daß die Reaktionsempfindlichkeit unabhängig davon ist, ob man als Reagens nur Phenylhydrazinhydrochlorid oder auch Natriumacetat verwendet. Das Reaktionsprodukt tritt bei dieser Reaktion zuerst als weiße Emulsion auf, aus der sich beim Stehen orange oder rot gefärbte dicke Tropfen ausscheiden.

4. Reaktion mit Fuchsinlösung. Die Erscheinungen, welche diese Reaktion charakterisieren, sind dieselben, wie bei der entsprechenden Reaktion des Acetaldehyds. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist etwas geringer.

5. Reaktion mit Natriumhydroxyd. Sie beruht auf der Entstehung von Aldehydharz. Wenn die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt wird, so tritt zuerst eine gelbe Färbung auf, die allmählich in eine Suspension übergeht. Werden aber die Versuche unter Erhitzen durchgeführt, so werden die Lösungen schnell gefärbt und bei

Tabelle III.
Reaktionen des Acetaldehyds.
Die Stammlösung I enthielt 0,04 *g* CH_3CHO in 1 *ccm*.

Nr.	Acetaldehydlösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	Volumen und Konzentration des Reagenses. Versuchsdauer. Temperatur.	Empfindlichkeit der Reaktion: in γ für 10 *ccm*	Empfindlichkeit der Reaktion: 1 *g* CH_3CHO kann nachgewiesen werden in einer Lösung von *ccm*
1	2 *ccm* CH_3CHO-Lösung III	6	1 *ccm* n-NH_3-Lösung + 1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung	800	12 500
2	7 „ „ VI	0,5	1 „ „ + 0,5 *ccm* n-KOH-Lsg. + 1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lsg.	2,8	3 571 428
3	1 *ccm* CH_3CHO-Lösung II	7	2 *ccm* Fehlingsche Lösung. Bei gewöhnlicher Temperatur	4 000	2 500
4	1 „ „ II	4	5 „ „ „ „ „ „	4 000	2 500
5	1 „ „ II	7	2 „ „ „ Beim Erhitzen	4 000	2 500
6	3 *ccm* CH_3CHO-Lösung II	6	1 *ccm* $C_6H_5NHNH_2$. HCl-Lösung I	12 000	833
7	3 „ „ II	5	1 „ „ I + 1 *ccm* CH_3COONa-Lösung	12 000	833
8	3 „ „ II	6	1 „ „ II	12 000	833
9	1 „ „ II	4	5 „ „ II	4 000	2 500
10	1 *ccm* CH_3CHO-Lösung IV	8	1 *ccm* Fuchsinlösung	40	250 000
11	7 *ccm* CH_3CHO-Lösung III	2	1 *ccm* 6 n-NaOH-Lösung. Bei gewöhlicher Temperatur	2 800	3 571
12	0,7 „ „ II	4,3	5 „ „ „ „ „	2 800	3 571
13	4 „ „ III	5	1 „ „ Beim Erhitzen	1 600	6 250
14	3 „ „ III	2	5 „ „ „ „	1 200	8 330
15	10 *ccm* CH_3CHO-Lösung VI	—	Nach dem Geruch	4	2 500 000
16	—	—	Jodoformreaktion	—	—

großen Aldehydmengen gefällt. Die Reaktion kann also sowohl als Fällungsreaktion als auch als Farbreaktion untersucht werden. Ihre Empfindlichkeit ist größer, wenn sie als Farbreaktion und unter Erhitzen durchgeführt wird.

6. Mit Hilfe des Geruchs des Acetaldehyds können sehr geringe Mengen entdeckt werden (vgl. Tab. III, Nr. 15).

7. Die Angaben über die Jodoformreaktion des Acetaldehyds sind sehr widersprechend. Nach I. M. Korenman[1]) beträgt ihre Empfindlichkeit als Fällungsreaktion 1:3500000. F. Mach und R. Herrmann[2]) haben gezeigt, daß bei der Reaktion zwischen Acetaldehyd und Jodlösung in Gegenwart von Kaliumhydroxyd nicht nur Jodoform, sondern auch Kaliumacetat entsteht. Zu demselben Resultat ist F. v. Bruchhausen[3]) gekommen.

Systematische Versuche haben mir gezeigt, daß bei der Wechselwirkung zwischen Acetaldehyd, Jodlösung und Kaliumhydroxyd bisweilen ein geringer Niederschlag von Jodoform entsteht, bisweilen aber nicht. Es hat sich ferner ergeben, daß der Verlauf der Reaktion nicht wesentlich verändert wird, wenn statt einer n-Kaliumhydroxydlösung eine n-Natriumcarbonatlösung verwendet wird. Die in Frage kommende Reaktion verläuft so, daß es überhaupt unmöglich ist, ihre Empfindlichkeit, ganz besonders als Fällungsreaktion, zu bestimmen.

IV. Reaktionen des Chloralhydrats, $CCl_3CHO.H_2O$.

In Tabelle IV (S. 104) sind die verwendeten Lösungen und die Versuchsergebnisse dieser Untersuchungen zusammengestellt. Die Angaben dieser Tabelle bedürfen noch der folgenden Ergänzung:

1. Reaktion mit Silberverbindungen. Die in Tabelle IV angegebenen Grenzversuche zeigen, daß die Empfindlichkeit dieser Reaktion sehr groß ist, ganz besonders wenn die Reagenslösung Kaliumhydroxyd enthält. Die Erscheinungen, welche diese Reaktion charakterisieren, sind in großen Zügen dieselben wie bei der betreffenden Reaktion des Acetaldehyds.

2. Reaktion mit Fehlingscher Lösung. Wie aus Tabelle IV zu ersehen ist, hängt die Empfindlichkeit dieser Reaktion von der Reagensmenge und von der Temperatur ab.

3. Reaktion mit Phenylhydrazinchlorhydrat. Es entstehen bald nach dem Zusammenbringen der Lösungen gelbe bis orange gefärbte Suspensionen, die nach der Ausflockung rot oder dunkelrot gefärbte feste Fällungen liefern. Die Farbe sowohl der Suspensionen als auch der Fällungen ist heller in Gegenwart von Natriumacetat und dunkler bei seiner Abwesenheit. Die Reaktionsempfindlichkeit hängt von der Menge

[1]) Diese Ztschrft. **93**, 335 (1933). — [2]) Diese Ztschrft. **63**, 417 (1923). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **60**, 76 (1921).

Tabelle IV.

Reaktionen des Chloralhydrats.

Die Stammlösung I enthielt 0,0827 *g* $CCl_3.CHO.H_2O$ in 1 *ccm*.

Nr.	Chloralhydratlösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	Volumen und Konzentration des Reagenses. Versuchsdauer. Temperatur.	Empfindlichkeit der Reaktion: in γ für 10 *ccm*	Empfindlichkeit der Reaktion: 1 *g* $CCl_3CHO.H_2O$ kann nachgewiesen werden in einer Lösung von *ccm*
1	1 *ccm* $CCl_3CHO.H_2O$-Lsg. IV	7	1 *ccm* n-NH_3-Lösung + 1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung	83	120 482
2	0,5 „ „ V	7	1 „ n-NH_3-Lsg. + 0,5 *ccm* n-KOH-Lsg. + 1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lsg.	4,1	2 438 024
3	5 *ccm* $CCl_3CHO.H_2O$-Lsg. III	3	2 *ccm* Fehlingsche Lösung. Bei gewöhnlicher Temperatur	4 135	2 418
4	1 „ „ III	4	5 „ „ „ „ „	827	12 090
5	1 „ „ III	7	2 „ „ „ Beim Erhitzen	827	12 090
6	8 *ccm* $CCl_3CHO.H_2O$-Lsg. IV	1	1 *ccm* $C_6H_5NHNH_2.HCl$-Lösung I	662	15 106
7	7 „ „ IV	1	1 „ „ I + 1 *ccm* CH_3COONa-Lösung	578	17 301
8	5 „ „ III	4	1 „ „ II	4 135	2 418
9	1 „ „ III	4	5 „ „ II	827	12 090
10	5 „ „ III	3	1 „ „ II + 1 *ccm* CH_3COONa-Lösung	4 135	2 418
11	0,8 „ „ III	3,2	5 „ „ II + 1 „ „	662	15 106
12	2 *ccm* $CCl_3CHO.H_2O$-Lsg. II	3	5 *ccm* 6 n-NaOH-Lösung. Als Fällungsreaktion	16 540	605
13	9 „ „ II	0	1 „ „ „ „	74 430	134
14	5 „ „ III	4	1 „ „ Nach dem Geruch	4 135	2 418
15	2 „ „ IV	3	5 *ccm* Neßlers Reagens	165	60 606
16	2 „ „ IV	7,5	0,5 „ „ „	165	60 606

des Fällungsmittels und von der Einwirkungsdauer ab. Die Versuche zur Bestimmung der Empfindlichkeit dürfen bei dieser Reaktion nicht mehr als 5 Stdn. dauern (vgl. S. 100).

4. Reaktion mit Natriumhydroxyd. Sie verläuft nach der Gleichung:

$$CCl_3CHO + NaOH \longrightarrow CCl_3H + HCOONa.$$

Ihre charakteristischen Merkmale sind einerseits die Entstehung einer Emulsion von $CHCl_3$ und andererseits der Geruch nach $CHCl_3$. Wie aus Tabelle IV ersichtlich, ist die Empfindlichkeit der Fällungsreaktion geringer als die der Geruchsreaktion.

5. Reaktion mit Neßlers Reagens. Sie ist von A. Jaworowski[1]) vorgeschlagen worden. Das für meine Versuche angewendete Neßlersche Reagens wurde in bekannter Weise bereitet. Es zeigte sich, daß die Empfindlichkeit dieser Reaktion nicht von der Reagensmenge abhängt. — Beim Zusammenbringen von Lösungen, die Chloralhydrat und Neßlers Reagens enthalten, tritt je nach der Konzentration der Lösungen und der Versuchsdauer eine Trübung oder eine Niederschlagsbildung auf, die gelb, orange, rot, dunkelgrün oder grau gefärbt sein kann. Diese Vielfarbigkeit des Reaktionsproduktes ist eine der charakteristischen Erscheinungen dieser Reaktion.

V. Reaktionen des Furfurols, $C_4H_3O.CHO$.

In Tabelle V (S. 106) sind die verwendeten Lösungen und die Versuchsergebnisse dieser Untersuchungen zusammengestellt. Es sei zu dieser Tabelle noch das Folgende hinzugefügt:

1. Reaktion mit Silberverbindungen. Diese Reaktion zeigt dieselben charakteristischen Merkmale wie die vorherigen Aldehydreaktionen. Wie die Tabelle V ersehen läßt, ist die Empfindlichkeit des Furfurolnachweises verschieden und hängt hauptsächlich davon ab, ob der Vorgang in Gegenwart von Kaliumhydroxyd verläuft oder nicht.

2. Reaktion mit Fehlingscher Lösung. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion hängt unter sonst gleichen Bedingungen von der Temperatur ab. — Die bei Zimmertemperatur entstandenen Abscheidungen sind zuerst grünlich und gehen allmählich in Rot über, während die beim Erhitzen entstandenen Abscheidungen gleich rot auftreten. Es entstehen in den Proben, die mehr Furfurol enthalten, sehr stabile rote kolloide Lösungen.

3. Reaktion mit Phenylhydrazinhydrochlorid. Von den Reaktionen, die ich mit diesem Reagens untersucht habe, ist diejenige mit Furfurol die empfindlichste. Wie aus der Tabelle V zu ersehen ist, vollzieht sich diese Reaktion sowohl in Gegenwart von Natriumacetat als

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **37**, 60 (1898).

Tabelle V.

Reaktionen des Furfurols.

Die Stammlösung I enthielt 0,0048 *g* $C_4H_3O.CHO$ in 1 *ccm*.

Nr.	Furfurollösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	Volumen und Konzentration des Reagenses. Versuchsdauer. Temperatur.	Empfindlichkeit der Reaktion: in γ für 10 *ccm*	Empfindlichkeit der Reaktion: 1 *g* $C_4H_3O.CHO$ kann nachgewiesen werden in einer Lösung von *ccm*
1	7 *ccm* $C_4H_3O.CHO$-Lsg. III	1,0	1 *ccm* n-NH_3-Lösung + 1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung	336	29 762
2	0,5 „ „ IV	6,5	1 „ „ + 1 *ccm* n-KOH-Lsg. + 1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lsg.	2,4	4 166 666
3	1 „ „ IV	5,5	2 „ „ + 0,5 „ + 1 „ „	4,8	2 083 330
4	2 *ccm* $C_4H_3O.CHO$-Lsg. II	6	2 *ccm* Fehlingsche Lösung. Bei gewöhnlicher Temperatur	960	10 416
5	8 „ „ III	0	2 „ „ „ Beim Erhitzen	384	26 042
6	1 *ccm* $C_4H_3O.CHO$.Lsg. III	7	1 *ccm* $C_6H_5NHNH_2$.HCl-Lösung I + 1 *ccm* CH_3COONa-Lösung	48	208 333
7	1 „ „ III	8	1 „ „ I —	48	208 333
8	5 „ „ IV	4	1 „ „ I —	24	416 666
9	1 „ „ III	6	2 „ „ I + 1 *ccm* CH_3COONa-Lösung	48	208 333
10	1 „ „ III	6	1 „ „ I + 2 *ccm* „	48	208 333
11	0,5 *ccm* $C_4H_3O.CHO$-Lsg. IV	4,5	5 *ccm* ($C_6H_5NH_2$ + CH_3COOH + C_2H_5OH)	2,4	4 166 666
12	2 „ „ IV	7,0	1 „ „	9,6	1 041 666
13	1 *ccm* $C_4H_3O.CHO$-Lsg. III	4	2 Tropfen 20%ige α-Naphthol-Lösung + 5 *ccm* konz. H_2SO_4	48	208 333
14	1 „ „ III	7	2 „ „ „ + 2 „ „ „	48	208 333
15	0,5 „ „ IV	4,5	2 „ „ „ + 5 „ „ „	2,4	4 166 666
16	—	—	2 „ „ „ + 2 „ „ „	—	—
17	10 *ccm* $C_4H_3O.CHO$-Lsg. V	—	Nach dem Geruch	4,8	2 083 330

auch in seiner Abwesenheit. Verläuft die Reaktion ohne Natriumacetat, so entstehen zuerst weiße Suspensionen, die beim Stehen gelblich werden. Es flocken dabei aus den Proben, die mehr Furfurol enthalten, orange gefärbte Fällungen aus, und in den Proben, die weniger Furfurol enthalten, tritt das Koagulat als gelb gefärbte krystallinische Fällung auf. Enthält schließlich die Probe sehr wenig Furfurol, so erhält man nur orange gefärbte Lösungen. Ähnliche Erscheinungen beobachtet man, wenn die Versuche in Gegenwart von Natriumacetat angestellt werden. Folglich kann die Reaktion sowohl als Fällungsreaktion als auch als Farbreaktion untersucht werden. Meine Bestimmungen beziehen sich, mit Ausnahme von dem Grenzversuch Nr. 8, auf die Fällungsreaktion. Wie zu erwarten war, ist die Empfindlichkeit größer, wenn die Reaktion als Farbreaktion untersucht wird.

4. Reaktion mit Anilin, Essigsäure und Äthylalkohol. Diese Reaktion ist von H. Schiff[1]) vorgeschlagen worden. Das für meine Untersuchungen verwendete spezielle Reagens habe ich bereitet, indem ich 5 *ccm* Anilin, 5 *ccm* konz. Essigsäure und 5 *ccm* Alkohol mit Wasser auf 100 *ccm* verdünnte. — Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist sehr groß. Sie ist größer, wenn die Reagensmenge größer ist (vgl. Tab. V, Nr. 11 und 12).

Die Erscheinungen, die diese Reaktion charakterisieren, sind die folgenden: Ist die Furfurolmenge verhältnismäßig groß, so entsteht zuerst eine rosa gefärbte Suspension (Emulsion), die beim Stehen allmählich rot wird; schließlich flocken aus der Lösung dunkelrote, schwerbewegliche Tropfen aus. Wenn hingegen die Furfurolmenge gering ist, so entsteht nur eine rosa gefärbte Lösung. Die Reaktion ist also sowohl als eine Fällungsreaktion als auch als eine Farbreaktion zu betrachten. Die rote Färbung nimmt mit der Zeit ab, und zwar umso schneller, je geringer die Furfurolmenge und je größer die Reagensmenge ist. Demzufolge muß bei Empfindlichkeitsbestimmungen die Beobachtung bald nach dem Zusammenbringen der Lösungen erfolgen. Die Emulsionen, welche bei dieser Reaktion auftreten, sind verhältnismäßig sehr stabil und unterscheiden sich nicht wesentlich von gewöhnlichen Suspensionen.

5. Reaktion mit α-Naphthol und konz. Schwefelsäure. Zur Bestimmung der Empfindlichkeit dieser Reaktion habe ich eine alkoholische 20%ige Lösung von α-Naphthol und konz. Schwefelsäure benutzt. Die Versuche führte ich folgendermaßen aus: Zu einer abgemessenen Furfurollösung, die die notwendigen Mengen Wasser und α-Naphtholllösung enthielt, setzte ich ein bestimmtes Volumen konz. H_2SO_4 hinzu, wobei in manchen Versuchen die Schwefelsäure geschichtet und

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 20, 540 (1887); vgl. diese Ztschrft. 27, 72 (1888).

in anderen vermischt wurde. Wenn die Schwefelsäure geschichtet wird, so entsteht an der Grenze der beiden Flüssigkeiten ein roter Ring; sonst wird die ganze Flüssigkeit gefärbt. Es folgt aus den Angaben der Tabelle V, daß die Empfindlichkeit nicht von der Menge der Schwefelsäure abhängt, wenn die Reaktion als Ringreaktion ausgeführt wird. Wird hingegen die Schwefelsäure vermischt, so ist die Reaktionsempfindlichkeit sehr groß, wenn die Schwefelsäuremenge groß, und sehr klein, wenn die Schwefelsäuremenge 2 *ccm* beträgt. Aus diesen Tatsachen wird die große Bedeutung, die die Ausführungsweise und die Menge der Schwefelsäure besitzen, klar.

6. Nach dem Geruch des Furfurols können sehr geringe Mengen entdeckt werden (vgl. Tab. V, Nr. 17).

VI. Reaktionen des Acetons, CH_3COCH_3.

In Tabelle VI (siehe S. 109) sind die von mir bestimmten Reaktionsempfindlichkeiten des Acetons zusammengestellt. Diese Angaben bedürfen folgender Ergänzungen:

1. Die Jodoformreaktion. Die Angaben über die Empfindlichkeit dieser Reaktion sind widersprechend. Nach H. Meyer[1]) ist sie 1:1000000, nach I. M. Kolthoff[2]) 1:2500000 und nach I. M. Korenman[3]) 1:8000000. Für meine Bestimmungen habe ich dieselben Lösungen von Jod und Kaliumhydroxyd wie früher angewendet (siehe S. 94). Die Reaktion wurde als Fällungs- und als Geruchsreaktion untersucht. Es folgt aus Tabelle VI, daß die Reaktion empfindlicher ist, wenn man sie als Geruchsreaktion verwendet. Die Menge des Kaliumhydroxyds beeinflußt die Empfindlichkeitswerte nicht wesentlich.

Die Ergebnisse meiner Bestimmungen stimmen nicht mit den oben zitierten Angaben über die Empfindlichkeit dieser Reaktion überein. Die Ursache dieser Tatsache mag verschieden sein. Es ist vor allem von wesentlicher Bedeutung, ob die Reaktion als Fällungs- oder als Geruchsreaktion untersucht wird. Außerdem zeigen die Untersuchungen von I. M. Korenman und von W. H. Hatscher und J. F. Horwood[4]), daß die Reaktionsempfindlichkeit sehr stark von der Konzentration der Lösungen, von der Reihenfolge, in der sie zusammengebracht werden, von dem Verhältnis J:KJ usw. beeinflußt wird. — Berücksichtigt man aber die Bedingungen, unter denen meine Bestimmungen ausgeführt worden sind, und vergleicht man sie mit entsprechenden Bestimmungen von I. M. Korenman, so wird die Übereinstimmung befriedigender.

2. Reaktion mit Phenylhydrazinhydrochlorid. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist überhaupt gering. Sie nimmt mit der Zunahme

[1]) Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen, S. 61 (1933). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **60**, 373 (1921). — [3]) Diese Ztschrft. **93**, 335 (1933). — [4]) Canad. Journ. Res. **11**, 378 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 602 (1935).

Tabelle VI.

Reaktionen des Acetons.

Die Stammlösung I enthielt 0,10 *g* CH_3COCH_3 in 1 *ccm*.

Nr.	Acetonlösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	Volumen und Konzentration des Reagenses. Versuchsdauer. Temperatur.	Empfindlichkeit der Reaktion: in γ für 10 *ccm*	Empfindlichkeit der Reaktion: 1 *g* CH_3COCH_3 kann nachgewiesen werden in einer Lösung von *ccm*
1	7 *ccm* CH_3COCH_3-Lsg. V	1	1 *ccm* 0,1 n-J-Lsg. + 1 *ccm* n-KOH-Lsg. Als Fällungsreaktion	70	142 857
2	1 „ „ V	7	1 „ „ + 1 „ „ Als Geruchsreaktion	10	1 000 000
3	7 „ „ V	0	1 „ „ + 2 „ „ Als Fällungsreaktion	70	142 857
4	1 „ „ V	6	1 „ „ + 2 „ „ Als Geruchsreaktion	10	1 000 000
5	0,7 „ „ IV	3,3	1 „ „ + 5 „ „ Als Fällungsreaktion	70	142 000
6	1,0 „ „ IV	3,5	5 „ „ + 0,5 „ „ „ „	100	100 000
7	8 *ccm* CH_3COCH_3-Lsg. III	0	1 *ccm* $C_6H_5NHNH_2HCl$-Lösung I + 1 *ccm* CH_3COONa-Lösung	8 000	1 250
8	6 „ „ III	0	2 „ „ I + 2 „ „	6 000	1 666
9	1 „ „ III	2	3 „ „ I + 4 „ „	1 000	10 000
10	0,8 „ „ III	0,2	5 „ „ I + 4 „ „	800	12 500
11	—	—	1 „ „ I	—	—
12	1 *ccm* CH_3COCH_3-Lsg. III	4	1 *ccm* $Na_2Fe(CN)_5NO$-Lsg. + 1 *ccm* n-NaOH-Lsg. + 3 *ccm* 2 n-CH_3COOH	1 000	10 000
13	1 „ „ III	0	5 „ „ + 1 „ „ + „	1 000	10 000
14	1 „ „ III	4,5	1 „ „ + 0,5 „ „ + „	1 000	10 000
15	10 *ccm* CH_3COCH_3-Lsg. III	—	Nach dem Geruch	10 000	1 000

der Mengen des Phenylhydrazinhydrochlorids und des Natriumacetats zu. Die Reaktion zeigt die Besonderheit, daß sie bei Abwesenheit von Natriumacetat unempfindlich ist (vgl. Nr. 11).

3. Die Reaktion von Legal. Sie beruht auf der Tatsache, daß beim Zusammenbringen von Lösungen von Aceton, Nitroprussidnatrium, Natriumhydroxyd und Essigsäure die Flüssigkeit rotviolett gefärbt wird. Für die Untersuchung dieser Reaktion habe ich folgende Lösungen benutzt:

a) Eine frischbereitete 1%ige Lösung von $Na_3Fe(CN)_5NO.2\,H_2O$, b) n-Natriumhydroxydlösung und c) 2 n-Essigsäure.

Die Bestimmungen ergaben, daß die Empfindlichkeit der Reaktion nicht groß ist und daß sie nicht von den Mengen der Reagenzien abhängt. Ein Nachteil dieser Reaktion ist, daß das Reagens gefärbt ist. Außerdem ist die Färbung unbeständig, demzufolge müssen die Beobachtungen bald nach dem Zusammenbringen der Lösungen erfolgen.

Für diese vierkomponentige Farbreaktion ist von wesentlicher Bedeutung, in welcher Reihenfolge die einzelnen Komponenten zusammengebracht werden. Die Erscheinungen sind charakteristisch, wenn zu der Lösung, die Aceton und Nitroprussidnatrium enthält, zuerst Natriumhydroyxd und alsdann Essigsäure zugesetzt wird.

VII. Reaktionen der Ameisensäure, HCOOH.

Die Stammlösung für diese Untersuchung war mit Natriumformiat bereitet. Sie enthielt 0,0993 *g* HCOONa bzw. 0,0672 *g* HCOOH in 1 *ccm*. In Tabelle VII (S. 111) sind die Ergebnisse meiner Bestimmungen angegeben. Die Reaktionsempfindlichkeiten sind auf freie Ameisensäure berechnet.

1. Reaktion mit Silbernitrat. Sie verläuft nach der Gleichung:

$$2\,HCOOAg \longrightarrow 2\,Ag + HCOOH + CO_2.$$

Wie aus der Tabelle ersichtlich, sind meine Versuche bei gewöhnlicher Temperatur und unter Erhitzen durchgeführt. Die Versuche unter Erhitzen wurden so angestellt, daß nach dem Zusammenbringen der Lösungen die Proben bis zum Sieden erhitzt wurden und alsdann bei Zimmertemperatur stehen blieben. Es folgt aus den Versuchsergebnissen, daß die Reaktionsempfindlichkeit von der Reagensmenge und von der Temperatur abhängt. Die Versuchsdauer spielt dabei auch eine wichtige Rolle.

Bei dieser Reaktion treten folgende kolloide Umwandlungen auf: Es entsteht zuerst eine violett gefärbte Kolloidlösung, die bei den Proben mit mehr Formiat bald in eine schwarze Suspension übergeht, welche ihrerseits beim Stehen heller wird und ausflockt. In Proben mit weniger Formiat finden diese Transformationen vom feindispersen in den grobdispersen Zustand langsamer statt.

Tabelle VII.

Reaktionen der Ameisensäure.

Die Stammlösung enthielt 0,0993 *g* HCOONa bzw. 0,0672 *g* HCOOH in 1 *ccm*.

Nr.	Natriumformiatlösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	Volumen und Konzentration des Reagenses. Versuchsdauer. Temperatur.	Empfindlichkeit der Reaktion in γ für 10 *ccm*	Empfindlichkeit der Reaktion: 1 *g* HCOOH kann nachgewiesen werden in einer Lösung von *ccm*
1	0,3 *ccm* HCOONa-Lösung IV	0,7	9 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung. Bei gewöhnlicher Temperatur	20,2	495 049
2	1 „ „ V	0	9 „ „ Beim Erhitzen	6,7	1 488 090
3	1 „ „ IV	4	5 „ „ Bei gewöhnlicher Temperatur	67,2	148 809
4	3 „ „ V	2	5 „ „ Beim Erhitzen	20,2	495 049
5	5 „ „ IV	4	1 „ „ Bei gewöhnlicher Temperatur	336	29 762
6	1 „ „ IV	8	1 „ „ Beim Erhitzen	67,2	148 809
7	5 „ „ IV	4,5	0,5 „ „ Bei gewöhnlicher Temperatur	336	29 762
8	5 „ „ IV	4,5	0,5 „ „ Beim Erhitzen	336	29 762
9	1 *ccm* HCOONa-Lösung IV	0	9 *ccm* gesätt. $HgCl_2$-Lösung. Bei gewöhnlicher Temperatur	67,2	148 809
10	0,6 „ „ IV	0,4	9 „ „ „ Beim Erhitzen	40,3	248 139
11	5 „ „ IV	0	5 „ „ „ Bei gewöhnlicher Temperatur	336	29 762
12	1 „ „ IV	4	5 „ „ „ Beim Erhitzen	67,2	148 809
13	5 „ „ IV	4	1 „ „ „ Bei gewöhnlicher Temperatur	336	29 762
14	1 „ „ IV	8	1 „ „ „ Beim Erhitzen	67,2	148 809
15	1 „ „ III	8,5	0,5 „ „ „ Bei gewöhnlicher Temperatur	672	14 880
16	7 „ „ IV	2,5	0,5 „ „ „ Beim Erhitzen	470	21 277
17	1 *ccm* HCOONa-Lösung I	6,5	0,5 *ccm* C_2H_5OH + 2 *ccm* konz. H_2SO_4	67 200	149
18	1 „ „ II	6,5	0,5 „ „ + 2 „ „ „	6 720	1 488
19	1 „ „ II	6,8	0,2 „ „ + 2 „ „ „	6 720	1 488
20	1 „ „ II	6,0	1 „ „ + 2 „ „ „	6 720	1 488

2. Reaktion mit QuecksilberII-chlorid. Diese Fällungsreaktion verläuft nach der Gleichung:

$$2\,HCOONa + 2\,HgCl_2 \longrightarrow Hg_2Cl_2 + 2\,NaCl + CO_2 + CO + H_2O.$$

Für diese Untersuchungen habe ich eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte QuecksilberII-chloridlösung verwendet. Die Versuche unter Erhitzen wurden auf gleiche Weise ausgeführt wie bei der Reaktion mit Silbernitrat. Aus Tabelle VII ist ersichtlich, daß die Reaktionsempfindlichkeit sehr stark von der Temperatur und von der Reagensmenge abhängt.

3. Äthylformiatreaktion. Mit Ausnahme von Versuchsreihe Nr. 17 wurden die Untersuchungen über diese Reaktion unter Erhitzen ausgeführt. Es ergab sich, daß die Empfindlichkeit dieser Geruchsreaktion überhaupt gering ist. Sie ist etwas größer, wenn die Versuche unter Erhitzen ausgeführt werden.

VIII. Reaktionen der Milchsäure, $CH_3CHOH.COOH$.

In Tabelle VIII (S. 113) sind die Ergebnisse meiner Untersuchungen wiedergegeben. Es sei hierzu noch folgendes bemerkt:

1. Jodoformreaktion. Nach I. M. Korenman (a. a. O.) beträgt die Empfindlichkeit dieser Reaktion 1:22000. Ich habe diese Reaktion als Fällungs- und als Geruchsreaktion untersucht. Die Versuche ergaben, daß beim Erhitzen die Empfindlichkeit der Reaktion als Fällungsreaktion abnimmt, dagegen ihre Empfindlichkeit als Geruchsreaktion zunimmt. Aus der Tabelle ist ferner ersichtlich, daß die Empfindlichkeit der Reaktion überhaupt nicht groß ist.

2. Reaktion mit Kaliumpermanganat. Sie beruht auf der Oxydation der Milchsäure nach der schematischen Gleichung:

$$CH_3CHOH.COOH + O \longrightarrow CH_3COH + CO_2 + H_2O.$$

Wird die Oxydation mit Kaliumpermanganat ausgeführt, so kann man bei der Empfindlichkeitsbestimmung zwei Merkmale ausnutzen, und zwar den Geruch nach Acetaldehyd und die Farbe des Kaliumpermanganats.

Da die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam verläuft, so wurden alle meine Bestimmungen unter Erhitzen ausgeführt. Die Proben wurden dabei bis zum Sieden erhitzt und alsdann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Bei den Versuchen, bei denen die Farbe des Kaliumpermanganats als Reaktionszeichen benutzt wurde, wurde der Grenzversuch bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt, während bei den Versuchen, bei denen der Geruch nach Acetaldehyd verwendet wurde, die Proben erst erhitzt und dann geprüft wurden. Ferner wurden manche Versuchsreihen in Gegenwart von Schwefelsäure und andere ohne diese Säure durchgeführt. Aus Tabelle VIII sind die Resultate dieser Bestimmungen ersichtlich. Die Tatsache, daß die Reaktionsempfindlichkeit

Tabelle VIII.

Reaktionen der Milchsäure.

Die Stammlösung von Milchsäure (Milchsäure I) enthielt 0,067 *g* in 1 *ccm*.

Nr.	Milchsäurelösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	Volumen und Konzentration des Reagenses. Versuchsdauer. Temperatur.	Empfindlichkeit der Reaktion: in γ für 10 *ccm*	Empfindlichkeit der Reaktion: 1 *g* Milchsäure kann nachgewiesen werden in einer Lösung von *ccm*
1	2 *ccm* Milchsäure II	4	3 *ccm* n-KOH-Lösung + 1 *ccm* 0,1 n-J-Lösung. Als Fällungsreaktion	13 400	748
2	5 „ „ IV	1	3 „ „ + 1 „ „ Als Geruchsreaktion	335	29 850
3	2 „ „ II	3,5	2,5 „ „ + 2 „ „ Als Fällungsreaktion	13 400	748
4	5 „ „ IV	0,5	2,5 „ „ + 2 „ „ Als Geruchsreaktion	335	29 850
5	2 „ „ II	0	3 „ „ + 5 „ „ Als Fällungsreaktion	13 400	748
6	0,5 „ „ III	1,5	3 „ „ + 5 „ „ Als Geruchsreaktion	335	29 850
7	5 *ccm* Milchsäure IV	4	1 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung. Als Farbreaktion	335	29 850
8	7 „ „ III	2	1 „ „ Als Geruchsreaktion	4 690	2 132
9	1 „ „ IV	7	1 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung + 1 *ccm* 4 n-H_2SO_4. Als Fällungsreaktion	67	149 255
10	1 „ „ III	7	1 „ „ + 1 „ „ Als Geruchsreaktion	670	14 925
11	1 „ „ IV	2	2 „ „ + 5 „ „ Als Fällungsreaktion	67	149 225
12	1 „ „ III	2	2 „ „ + 5 „ „ Als Geruchsreaktion	670	14 925
13	0,5 „ „ IV	4	0,5 „ „ + 5 „ „ Als Fällungsreaktion	335	29 850
14	1 „ „ III	3,5	0,5 „ „ + 5 „ „ Als Geruchsreaktion	670	14 925
15	0,05 *ccm* Milchsäure III	0	9,8 *ccm* konz. H_2SO_4 + 0,1 *ccm* Thiophen-Lösung	33,5	298 507
16	0,5 „ „ IV	0,4	9 „ „ + 0,1 „ „	33,5	298 507
17	0,5 „ „ IV	0,5	9 „ „ + 0,05 „ „	33,5	298 507
18	0,5 „ „ IV	0	9 „ „ + 0.5 „ „	33,5	298 507

viel größer ist, wenn man die Reaktion als Farbreaktion untersucht, wird klar, wenn man die leichte Oxydierbarkeit des Acetaldehyds berücksichtigt.

3. Reaktion mit Thiophen und konz. Schwefelsäure. Für ihre Untersuchung habe ich eine 1%ige Lösung von Thiophen in Alkohol benutzt. Die Umsetzung ist eine typische Farbreaktion, da bald nach dem Zusammenbringen der Lösungen eine rotviolette Färbung auftritt. Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist die Empfindlichkeit der Reaktion ziemlich groß. Sie hängt nicht von der Menge des Thiophens ab, dagegen ist die Menge der Schwefelsäure von wesentlicher Bedeutung für die Empfindlichkeit. Diese muß konzentriert sein und darf nicht weniger als 9 *ccm* betragen, denn sonst beobachtet man keine charakteristischen Erscheinungen. Als typische Farbreaktion ist bei dieser Reaktion die Versuchsdauer ohne Bedeutung.

IX. Reaktionen der Weinsäure, $C_4H_6O_6 = HOOC.CHOH.CHOH.COOH$.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle IX (S. 115) zusammengestellt. Es sei hierbei noch das Folgende hinzugefügt:

1. Reaktion mit Kaliumsalzen. Man ersieht aus Tabelle IX, daß die Empfindlichkeit dieser Fällungsreaktion beträchtlich davon abhängt, ob die Fällung mit Kaliumchlorid oder mit Kaliumacetat oder mit Kaliumnitrat vorgenommen wird.

2. Reaktion mit Calciumsalzen. Während die Empfindlichkeit dieser Reaktion bei Verwendung von Calciumacetat mäßig ist, ist sie bei Benutzung von Calciumchlorid und von Calciumnitrat ganz unempfindlich (vgl. Nr. 11—14).

3. Reaktion mit Eisen II-sulfat, Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumhydroxyd. Untersuchungen über den Mechanismus dieser vierkomponentigen Farbreaktion hat H. J. H. Fenton[1]) ausgeführt. Meine Untersuchungen zeigten, daß die Empfindlichkeit dieser Reaktion nicht groß ist und daß die Reaktion charakteristisch verläuft, wenn die Lösungen in der Reihenfolge und in den Mengen, wie sie in der Tabelle angegeben sind, zusammengebracht werden. Die Versuchsdauer ist ebenfalls von Bedeutung für diese Reaktion. Die blaue Färbung, welche die Reaktion charakterisiert, verschwindet beim Stehen. Demzufolge müssen die Beobachtungen bald nach dem Zusammenbringen der Lösungen angestellt werden. — Bei dieser Reaktion wurde wiederholt die besondere Tatsache beobachtet, daß unter sonst gleichen Bedingungen die charakteristische Erscheinung der Reaktion nicht proportional der Menge der Weinsäure auftritt.

---

[1]) Chem. News **70**, 45 (1894); durch Chem. Zentrbl. **65**, 416 (1894). — Proc. Chem. Soc. 1897/98, Nr. 194, 119; durch Chem. Zentrbl. **69**, II, 16 (1898).

Tabelle IX.
Reaktionen der Weinsäure.

Die Stammlösung (Weinsäure I) enthielt 0,075 *g* Weinsäure in 1 *ccm*.

Nr.	Weinsäurelösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	Volumen und Konzentration des Reagenses. Versuchsdauer. Temperatur.	Empfindlichkeit der Reaktion: in γ für 10 *ccm*	Empfindlichkeit der Reaktion: 1 *g* Weinsäure kann nachgewiesen werden in einer Lösung von *ccm*
1	1 *ccm* Weinsäure I	8	1 *ccm* n-KCl-Lösung. Nach 24 Stdn.	75 000	133
2	1,5 „ „ II	3,5	5 „ „ „ „ „	11 250	889
3	1 „ „ I	8	1 „ „ „ 72 „	75 000	133
4	1 „ „ II	4	5 „ „ „ „ „	7 500	1 333
5	7 *ccm* Weinsäure II	2	1 *ccm* n-CH_3COOK-Lösung. Nach 24 Stdn.	52 500	190
6	2 „ „ I	3	5 „ „ „ „ „	150 000	66
7	6 „ „ II	3,5	0,5 „ „ „ „ „	45 000	222
8	1,4 „ „ I	6,6	2 „ „ „ „ „	105 000	95
9	1 *ccm* Weinsäure I	8	1 *ccm* n-KNO_3-Lösung. Nach 24 Stdn.	75 000	133
10	3 „ „ II	2	5 „ „ „ „ „	22 500	445
11	5 *ccm* Weinsäure III	4	1 *ccm* n-$Ca(CH_3COO)_2$-Lösung	3 750	2 637
12	0,7 „ „ II	4,3	5 „ „	5 250	1 904
13	—	—	5 „ n-$CaCl_2$-Lösung	—	—
14	—	—	5 „ n-$Ca(NO_3)_2$-Lösung	—	—
15	0,8 *ccm* Weinsäure II	3,6	0,5 *ccm* $FeSO_4$-Lösung + 0,1 *ccm* H_2O_2 + 5 *ccm* KOH-Lösung	6 000	1 667
16	—	—	1 *ccm* n-NH_3Lösung + 1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$Lösung + ...	—	—

Die für meine Untersuchungen verwendeten Reagenslösungen enthielten: a) 2 *g* $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 . 6\,H_2O + 5$ *ccm* n-H_2SO_4 in 100 *ccm*; b) 1,5%ige Wasserstoffsuperoxydlösung und c) n-KOH-Lösung.

4. Reaktion mit Silberverbindungen. Es ist bekannt, daß die Weinsäure ammoniakalische Silbernitratlösung reduziert. Zahlreiche systematische Untersuchungen haben mir gezeigt, daß, ganz gleich, ob die Reaktion in Gegenwart von Silbernitrat und Ammoniak oder in Gegenwart von Silbernitrat, Ammoniak und Kaliumhydroxyd verläuft, ihr Verlauf so unregelmäßig ist, daß es unmöglich ist, ihre Empfindlichkeit zu bestimmen.

X. Reaktionen des Carbamids, $CO(NH_2)_2$

Die Resultate meiner Untersuchungen über die Empfindlichkeit der Reaktionen des Carbamids sind in Tabelle X (S. 117) zusammengestellt.

1. Reaktion mit QuecksilberII-nitrat. Für die Untersuchung dieser Reaktion habe ich eine Lösung von QuecksilberII-nitrat benutzt, die 17,1 *g* $Hg(NO_3)_2$ und 3,5 *ccm* konz. Salpetersäure in 100 *ccm* enthielt, und ferner eine andere, die 10mal verdünnter war. Die Bestimmungen ergaben, daß die Empfindlichkeit der Reaktion überhaupt nicht groß ist und daß sie mit der Zunahme der Menge des Reagenses und der Salpetersäure abnimmt. Dem Fällungsprodukt wird die Zusammensetzung $2\,CO(NH_2)_2 . Hg(NO_3)_2 . x\,HgO$ zugeschrieben, wobei $x = 1$ bis 3 sein mag.

2. Für die Reaktion mit Oxalsäure wurde eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Oxalsäure und für die Reaktion mit Salpetersäure konz. Salpetersäure benutzt. Die Bestimmungen zeigten, daß diese Reaktionen unempfindlich sind.

Charakteristisch für die untersuchten Reaktionen des Carbamids ist, daß ihre Reaktionsprodukte Doppelsalze sind.

XI. Reaktionen der Lävulose (Fruchtzucker), $C_6H_{12}O_6$.

Es wurde die Reaktionsempfindlichkeit gegenüber Fehlingscher Lösung, Silberverbindungen, Natriumhydroxyd, Nylanderscher Lösung, Resorcin + Salzsäure, α-Naphthol + konz. Schwefelsäure und Benzoylchlorid + Natriumhydroxyd untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle XI (S. 118) zusammengestellt.

1. Reaktion mit Fehlingscher Lösung. Es wird gewöhnlich empfohlen, diese Reaktion unter Erhitzen auszuführen, obwohl sie auch bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch verläuft. Meine Versuche bei hoher Temperatur wurden so ausgeführt, daß die Proben bis zum Sieden erhitzt und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen wurden. Wie aus der Tabelle ersichtlich, hängt die Reaktionsempfindlichkeit einerseits von der Temperatur und andererseits von der Reagensmenge ab.

Tabelle X.

Reaktionen des Carbamids.

Die Stammlösung (Carbamid I) enthielt 0,0601 *g* $CO(NH_2)_2$ in 1 *ccm*.

Nr.	Carbamidlösung bei dem Grenzversuch	Wasser 10 *ccm*	Volumen und Konzentration des Reagenses. Versuchsdauer. Temperatur.	Empfindlichkeit der Reaktion	
				in γ für 10 *ccm*	1 *g* Carbamid kann nachgewiesen werden in einer Lösung von *ccm*
1	5 *ccm* Carbamid-Lösung III	4	1 *ccm* $Hg(NO_3)_2$-Lösung I	3 005	3 328
2	0,2 „ „ I	0,8	9 „ „ I	12 020	832
3	1 „ „ II	7	2 „ „ I	6 010	1 664
4	3 „ „ III	6,5	0,5 „ „ I	1 803	5 546
5	4 „ „ III	5	1 „ „ II	2 404	4 159
6	4 „ „ III	3	3 „ „ II	2 404	4 159
7	—	—	1 „ „ I + 0,5 *ccm* HNO_3	—	—
8	4 *ccm* Carbamid-Lösung I	5	1 *ccm* $C_2O_4H_2$	240 400	42
9	2 „ „ I	3	5 „ „	120 200	84
10	1 *ccm* Carbamid-Lösung I	4	5 *ccm* konz. HNO_3	60 100	168

Tabelle XI. Reaktionen der Lävulose.
Die Stammlösung (Lävulose 1) enthielt 0,09 *g* $C_6H_{12}O_6$ in 1 *ccm*.

Nr.	Lävuloselösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	Volumen und Konzentration des Reagenses. Versuchsdauer. Temperatur.	Empfindlichkeit der Reaktion: in γ für 10 *ccm*	Empfindlichkeit der Reaktion: 1 *g* Lävulose kann nachgewiesen werden in einer Lösung von *ccm*
1	5 *ccm* Lävulose-Lösung IV	4	1 ccm Fehlingsche Lösung. Bei gewöhnlicher Temperatur	450	22 222
2	3 „ „ IV	5	2 „ „ „ „ „ „	270	37 037
3	2,5 „ „ IV	2,5	5 „ „ „ „ „ „	225	44 444
4	1 „ „ IV	7	2 „ „ „ Beim Erhitzen	90	111 111
5	5 *ccm* Lävulose-Lösung III	4	1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung. Nach 48 Stunden	4 500	2 222
6	5 „ „ V	3	1 „ 0,1 n-$AgNO_3$-Lsg. + 1 *ccm* n-NH_3-Lsg. Nach 24 Stunden	45	222 222
7	1 „ „ V	7	1 „ „ + 1 „ „ „ 48 „	9	1 111 111
8	0,5 „ „ V	7	1 „ 0,1 n-$AgNO_3$-Lsg. + 0,5 *ccm* n-KOH-Lsg. + 1 *ccm* n-NH_3-Lsg.	4,5	2 222 222
9	0,5 „ „ V	5,5	1 „ „ + 1 „ „ + 2 „ „	4,5	2 222 222
10	5 *ccm* Lävulose-Lösung III	4	1 *ccm* Nylandersche Lösung. Beim Erhitzen	4 500	2 222
11	1 „ „ II	4	5 „ „ „ „ „	9 000	1 111
12	?		5 „ „ „ Bei gewöhnlicher Temperatur	?	?
13	5 *ccm* Lävulose-Lösung III	4	1 *ccm* 6 n-NaOH-Lösung. Beim Erhitzen	4 500	2 222
14	5 „ „ III	4	1 „ „ Bei gewöhnlicher Temperatur	4 500	2 222
15	5 „ „ III	0	5 „ „ „ „ „	4 500	2 222
16	2,5 „ „ III	2,5	5 „ „ Beim Erhitzen	2 250	4 444
17	4 *ccm* Lävulose-Lösung II	4	1 *ccm* $C_6H_5NHNH_2$. HCl-Lösung + 1 *ccm* CH_3COONa-Lösung	36 000	278
18	5 „ „ III	1	2 „ „ + 2 „ „	4 500	2 222
19	0,5 *ccm* Lävulose-Lösung III	0,5	1 *ccm* 5% Resorcin + 8 *ccm* HCl (1 : 1). Bei gewöhnl. Temperatur	4 500	2 222
20	0,6 „ „ IV	0,4	1 „ „ „ + 8 „ „ „ Beim Erhitzen	54	185 185
21	0,5 „ „ IV	3,5	1 „ „ „ + 5 „ „ „ „ „	45	222 222
22	5 „ „ III	3	1 „ „ „ + 1 „ „ „ „ „	4 500	2 222
23	1 „ „ IV	1,5	2,5 „ „ „ + 5 „ „ „ „ „	90	111 111
24	1 „ „ IV	3,5	0,5 „ „ „ + 5 „ „ „ „ „	90	111 111
25	1 *ccm* Lävulose-Lösung III	7	4 Tropfen 20%ige α-Naphthol-Lösung + 2 *ccm* konz. H_2SO_4	900	11 111
26	1,5 „ „ IV	6,5	4 „ „ „ + 2 „ „ „	135	74 747
27	2 „ „ IV	7	2 „ „ „ + 1 „ „ „	180	55 556
28	1 „ „ IV	4	2 „ „ „ + 5 „ „ „	90	111 111
29	1 *ccm* Lävulose-Lösung II	0	2 Tropfen C_6H_5COCl + 9 *ccm* 6 n-NaOH-Lösung	9 000	1 111
30	—		5 „ „ + 2 „ „	—	—

Unter Erhitzen verläuft die Reaktion schneller und ihre Empfindlichkeit ist größer. Es ist aber zu berücksichtigen, daß sowohl die Untersuchungen mit Lävulose als auch diejenigen mit anderen Kohlenhydraten zeigten, daß bei Durchführung der Versuche mit Fehlingscher Lösung unter Erhitzen das Erwärmen nicht lange dauern und die Reagensmenge nicht groß sein darf, da sonst in den Blindproben ebenfalls ein Niederschlag entsteht. Die Versuche bei gewöhnlicher Temperatur haben in dieser Hinsicht den Vorzug, daß bei ihnen die Blindproben auch nach einigen Tagen keine Fällung liefern, selbst wenn sie 5 *ccm* Fehlingsche Lösung enthalten. Sie besitzen aber den Nachteil, daß die Reaktionsgeschwindigkeit und die Empfindlichkeit gering sind.

2. Reaktion mit Silberverbindungen. Die Lävulose wirkt reduzierend auf Silbernitrat. Alle meine Bestimmungen wurden bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Es zeigte sich, daß die Reaktion auch nach 48 Stdn. unvollständig ist, wenn als Reagens nur Silbernitrat verwendet wird (vgl. Nr. 5). Am schnellsten verläuft die Reaktion bei Gegenwart von Ammoniak und Kaliumhydroxyd und am größten ist ihre Empfindlichkeit unter solchen Bedingungen.

Es wurde bei der Untersuchung dieser Reaktion oft die besondere Tatsache beobachtet, daß unter sonst gleichen Bedingungen der Reaktionseffekt nicht proportional der Lävulosemenge war, d. h. daß Proben, die bedeutend mehr Lävulose enthielten, gar keine oder geringere Abscheidungen lieferten als Proben, die viel weniger Lävulose enthielten.

3. Reaktion mit Nylanders Reagens[1]). Diese Reaktion verläuft bei gewöhnlicher Temperatur praktisch nicht. Sie zeigt aber auch beim Erhitzen gewisse Besonderheiten, die bekannt sein müssen, damit grobe Fehler vermieden werden. Es ist vor allem zu beachten, daß das Nylandersche Reagens Natriumhydroxyd enthält, wodurch allein eine gelbe bis rotorange Färbung in den Proben mit Lävulose erreicht wird. Dieser Umstand verhindert die Sichtbarkeit geringer Suspensionen, und zwar ganz besonders, wenn sie von kolloidem Wismut herrühren. Außerdem wird das Reagens bei starken Verdünnungen und Erhitzen hydrolysiert.

4. Reaktion mit Natriumhydroxyd. Diese Farbreaktion beruht auf der Zersetzung der Lävulose unter dem Einfluß von Natriumhydroxyd. Wie aus Tabelle XI zu ersehen ist, hängt ihre Empfindlichkeit nicht von der Reagensmenge ab, sie wird aber von der Temperatur beeinflußt.

5. Reaktion mit Phenylhydrazinhydrochlorid. Bekanntlich beruht diese Fällungsreaktion auf der Bildung von Hydrazon und Osazon. Sie verläuft sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur, demzufolge

[1]) Das Reagens enthielt 20 *g* basisch-salpetersaures Wismut, 40 *g* Kaliumnatriumtartrat und 40 *g* Natriumhydroxyd in 1000 *ccm*.

wurden meine sämtlichen Bestimmungen unter Erhitzen ausgeführt. Für diesen Zweck wurden die Proben je 10 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt, alsdann bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und beobachtet. Die Reaktionsempfindlichkeit hängt von der Reagensmenge ab. Die Gegenwart von Natriumacetat begünstigt die Empfindlichkeit.

6. Reaktion mit Resorcin und Salzsäure. Diese Reaktion ist von Th. Seliwanoff[1]) vorgeschlagen und von B. Glassmann[2]), E. Fischer und W. L. Jennings[3]) sowie von R. Ofner[4]) eingehender untersucht worden. Meine Versuche zeigten, daß die Reaktion auch bei gewöhnlicher Temperatur, aber ziemlich langsam verläuft. Demzufolge sind die meisten meiner Bestimmungen unter Erwärmen angestellt worden, und zwar so, daß die Proben je 5 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt wurden, alsdann bei Zimmertemperatur stehen gelassen und beobachtet wurden. Aus Tabelle XI ist ersichtlich, daß die Reaktionsempfindlichkeit sehr stark von der Salzsäuremenge abhängt.

Es sei noch bemerkt, daß diese Reaktion sowohl als Fällungsreaktion als auch als Farbreaktion verläuft. Wenn die Lävulosemenge verhältnismäßig groß ist, so entsteht eine rote Fällung und eine rot gefärbte Lösung. Ist dagegen die Lävulosemenge gering, so beobachtet man nur eine rote Färbung. Beim Erhitzen verläuft die Reaktion sehr schnell, so daß in diesem Falle die Dauer der Einwirkung ohne Bedeutung für die Empfindlichkeitswerte ist.

7. Reaktion mit konz. Schwefelsäure und α-Naphthol (H. Molisch). Für diese Versuche habe ich konz. H_2SO_4 und alkoholische 20%ige α-Naphthollösung verwendet. Die Reaktion wurde als Ringreaktion und auf gewöhnliche Weise untersucht. Versuch Nr. 25 in Tabelle XI ist Grenzversuch einer Versuchsreihe, bei der die Proben vermischt wurden. Bei den übrigen Bestimmungen wurde die Reaktion als Ringreaktion untersucht. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Empfindlichkeit größer ist, wenn die Reaktion als Ringreaktion durchgeführt wird, und daß mit der Zunahme der Schwefelsäuremenge die Empfindlichkeit ebenfalls zunimmt. Ferner zeigten die Versuche, daß unterhalb einer bestimmten Grenze der Schwefelsäuremenge die Reaktion überhaupt unempfindlicher ist.

Das charakteristische Merkmal dieser Reaktion ist das Auftreten eines violetten Ringes oder einer violetten Färbung. Es sei noch bemerkt, daß hier weder die Hauptversuche, noch die Blindproben klar sind: Es entstehen stets weiße Suspensionen, die in den durchgemischten Proben

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **20**, 181 (1887); vgl. diese Ztschrft. **33**, 230 (1894); **40**, 559 (1901). — [2]) Ztschrft. physiol. Chem. **150**, 16 (1925). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **27**, 1355 (1894). — [4]) Chem. Ztg. **53**, 682 (1929); vgl. diese Ztschrft. **82**, 98 (1930).

stärker sind. — Eingehende Untersuchungen über den Verlauf dieser Reaktion sind Z. Dische[1]) und I. M. Korenman[2]) zu verdanken.

8. Reaktion mit Benzoylchlorid, C_6H_5COCl, und Natriumhydroxyd. Für meine Bestimmungen habe ich reines Benzoylchlorid und 6 n-Natriumhydroxydlösung verwendet. Es ergab sich, daß die Reaktion gewissermaßen charakteristisch verläuft, wenn sie in Gegenwart von sehr viel Natriumhydroxyd und unter Erhitzen ausgeführt wird (vgl. Tabelle XI, Nr. 29); sonst beobachtet man überhaupt keine charakteristischen Erscheinungen. Ferner sind dieser Reaktion folgende Nachteile eigen: a) Die Niederschlagsbildung erfolgt hier nicht so charakteristisch wie bei den gewöhnlichen Fällungsreaktionen; b) Das Benzoylchlorid verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur langsam, aber beim Erhitzen so schnell, daß es sich nicht an der Reaktion beteiligen kann; c) Da die Reaktion in Gegenwart von NaOH verläuft, so werden die Proben gelb bis dunkelrot gefärbt (vgl. S. 119). Die Reaktionsempfindlichkeit ist auch unter den günstigsten Bedingungen gering.

Nach E. Baumann[3]) entspricht die Zusammensetzung des Produktes dieser Fällungsreaktion der Formel $C_6H_7O(C_7H_5O_2)_4$.

XII. Reaktionen der Dextrose (α-Glucose, Traubenzucker), $C_6H_{12}O_6$.

Es wurden für die Dextrose dieselben Reaktionen unter Benutzung derselben Reagenzien untersucht wie für die Lävulose. In Tabelle XII (S. 122) sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt. Da die charakteristischen Reaktionsmerkmale der Lävulose und der Dextrose sehr ähnlich sind, werde ich im folgenden nur über solche Tatsachen berichten, die für die Dextrose spezifisch sind. Auf dieselbe Weise werde ich bei den übrigen von mir untersuchten Kohlenhydraten verfahren.

Die Reaktion mit Silberverbindungen verläuft langsamer als bei der Lävulose. Bei verhältnismäßig großen Ammoniakmengen (vgl. Nr. 7) findet praktisch keine Reaktion statt. In Gegenwart von Kaliumhydroxyd sind die Geschwindigkeit und die Empfindlichkeit der Reaktion groß. Nach B. Tollens[4]) ist die Empfindlichkeit der Reaktion 1:100000.

Bei den Versuchen mit dem Nylanderschen Reagens wurde oft die besondere Erscheinung beobachtet, daß die charakteristische Fällung zuerst in Proben auftritt, die weniger Dextrose enthalten. Kolloiderscheinungen spielen bei dieser Reaktion eine große Rolle. Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft die Reaktion sehr langsam und unregelmäßig.

---

[1]) Mikrochemie **7**, 33 (1929); vgl. diese Ztschrft. **97**, 458 (1934). — [2]) Diese Ztschrft. **88**, 249 (1932). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **19**, 3218 (1886); vgl. diese Ztschrft. **27**, 519 (1888). — [4]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **15**, 1635 (1882); vgl. diese Ztschrft. **22**, 260 (1883).

Tabelle XII. Reaktionen der Dextrose.

Die Stammlösung (Dextrose I) enthielt 0,09 *g* $C_6H_{12}O_6$ in 1 *ccm*.

Nr.	Dextroselösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	Volumen und Konzentration des Reagenses. Versuchsdauer. Temperatur.	Empfindlichkeit der Reaktion: in γ für 10 *ccm*	Empfindlichkeit der Reaktion: 1 *g* Dextrose kann nachgewiesen werden in einer Lösung von *ccm*
1	5 *ccm* Dextrose-Lösung IV	4	1 *ccm* Fehlingsche Lösung. Bei gewöhnlicher Temperatur	450	22 222
2	3 „ „ IV	5	2 „ „ „ „ „ „	270	37 037
3	1 „ „ IV	4	5 „ „ „ „ „ „	90	111 111
4	2,5 „ „ IV	5,5	2 „ „ „ Beim Erhitzen	225	44 444
5	5 *ccm* Dextrose-Lösung IV	3	1 *ccm* n-NH_3-Lösung + 1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung. 24 Stunden	450	22 222
6	5 „ „ V	3	1 „ „ + 1 „ „ 48 „	45	222 222
7	?	—	2 „ „ + 1 „ „	?	?
8	1 „ „ V	6,5	1 „ „ + 0,5 n-KOH-Lsg. + 1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lsg.	9	1 111 111
9	0,5 „ „ V	6	2 „ „ + 0,5 „ + 1 „ „	4,5	2 222 222
10	5 *ccm* Dextrose-Lösung II	4	1 *ccm* Nylanders-Reagens. Beim Erhitzen	45 000	222
11	1 „ „ II	4	5 „ „ „ „ „	9 000	1 111
12	—	—	1 „ „ „ Bei gewöhnlicher Temperatur	—	—
13	1 *ccm* Dextrose-Lösung II	8	1 *ccm* 6 n-NaOH-Lösung. Bei gewöhnlicher Temperatur	9 000	1 111
14	1 „ „ II	4	5 „ „ „ „ „	9 000	1 111
15	4 „ „ III	5	1 „ „ Beim Erhitzen	3 600	2 780
16	3 „ „ III	2	5 „ „ „ „	2 700	3 704
17	8 *ccm* Dextrose-Lösung II	0	1 *ccm* $C_6H_5NHNH_2$. HCl-Lsg. I + 1 *ccm* CH_3COONa-Lsg. Beim Erh.	72 000	139
18	1 „ „ II	6	2 „ „ „ I + 1 „ „ „ „	9 000	1 111
19	2 „ „ I	7	1 „ „ „ I. Beim Erhitzen	180 000	56
20	—	—	1 „ „ „ I. Bei gewöhnlicher Temperatur	—	—
21	1 *ccm* Dextrose-Lösung II	0	1 *ccm* 5%ige Resorcin-Lsg. + 8 *ccm* HCl (1:1). Beim Erhitzen	9 000	1 111
22	1 „ „	—	1 „ „ + 8 „ „ „ Bei gewöhnl. Temp.	?	?
23	6 *ccm* Dextrose-Lösung III	2	2 Tropfen α-Naphthol-Lösung + 2 *ccm* konz. H_2SO_4	5 400	1 852
24	1 „ „ III	4	2 „ „ + 5 „ „ „	900	11 111
25	0,6 „ „ III	4,4	2 „ „ + 5 „ „ „	540	18 518
26	1 *ccm* Dextrose-Lösung III	5	5 Tropfen C_6H_5COCl + 4 *ccm* 6 n-NaOH-Lsg. Bei gewöhnl. Temper.	900	1 111
27	1 „ „ III	5	5 „ „ + 4 „ „ „ Beim Erhitzen	900	1 111
28	1 „ „ III	0	10 „ „ + 9 „ „ „ Bei gewöhnl. Temper.	900	1 111

Die Reaktion mit Phenylhydrazinhydrochlorid verläuft bei gewöhnlicher Temperatur und in Abwesenheit von Natriumacetat praktisch nicht. Günstiger liegen die Verhältnisse bei hoher Temperatur und in Gegenwart von Natriumacetat, aber auch bei diesen Versuchsbedingungen ist die Empfindlichkeit der Reaktion bedeutend geringer als diejenige der Lävulose.

Die Reaktion mit Resorcin und Salzsäure zeigt die Besonderheit, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur praktisch nicht verläuft. Die Behauptung aber, daß auch beim Erhitzen keine Reaktion stattfindet[1]), ist nicht richtig. Meine Versuche zeigten, daß die Reaktionsempfindlichkeit beim Erhitzen viel geringer ist als für die Lävulose; und während die Reaktion mit Lävulose sowohl als Fällungsreaktion als auch als Farbreaktion verläuft, ist die Reaktion mit Dextrose nur eine Farbreaktion.

Die Reaktion mit Benzoylchlorid und Natriumhydroxyd ist bedeutend charakteristischer und empfindlicher für die Dextrose als für die Lävulose. Ihre Empfindlichkeit hängt nicht davon ab, ob sie bei gewöhnlicher Temperatur oder unter Erhitzen ausgeführt wird.

XIII. Reaktionen der Lactose, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$.

Die Versuchsergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle XIII (S. 124) zusammengestellt. Die Angaben dieser Tabelle bedürfen folgender ganz kurzer Ergänzungen:

Die Reaktion mit Fehlingscher Lösung ist sehr empfindlich, wenn sie unter Erhitzen ausgeführt wird. Hier spielt auch die Versuchsdauer eine beträchtliche Rolle.

Die Reaktion mit Silberverbindungen zeigt ungefähr dieselben Besonderheiten wie die betreffende Reaktion der Dextrose. Dasselbe gilt für die Reaktion mit dem Nylanderschen Reagens.

Systematische Versuche, mit denen das Verhalten der Lactose gegenüber Phenylhydrazinchlorhydrat untersucht wurde, haben gezeigt, daß abgesehen davon, daß die Versuche bei gewöhnlicher Temperatur oder unter Erhitzen und bei An- oder Abwesenheit von Natriumacetat ausgeführt werden, die Lactose mit Phenylhydrazinhydrochlorid keine charakteristischen Erscheinungen liefert. In dieser Beziehung ist der Unterschied zwischen der Lactose einerseits und der Lävulose andererseits wesentlich.

Das Verhalten der Lactose gegen Resorcin und Salzsäure ist im allgemeinen der entsprechenden Reaktion der Dextrose ähnlich.

Die Reaktion mit Benzoylchlorid und Natriumhydroxyd besitzt die charakteristischen Merkmale der entsprechenden Reaktion der Dextrose.

---

[1]) Vgl. auch R. Ofner, Chem. Ztg. **53**, 682 (1929); vgl. diese Ztschrft. **82**, 98 (1930).

Tabelle XIII. Reaktionen der Lactose.

Die Stammlösung (Lactose I) enthielt 0,18 *g* $C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$ in 1 *ccm*.

Nr.	Lactoselösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	Volumen und Konzentration des Reagenses. Versuchsdauer. Temperatur.	Empfindlichkeit der Reaktion: in γ für 10 *ccm*	Empfindlichkeit der Reaktion: 1 *g* Lactose kann nachgewiesen werden in einer Lösung von *ccm*
1	8 *ccm* Lactose-Lösung IV	0	2 *ccm* Fehlingsche Lösung. Gewöhnliche Temperatur, 24 Stdn.	1 440	6 944
2	1 „ „ IV	7	2 „ „ „ „ 96 „	180	55 556
3	1 „ „ IV	4	5 „ „ „ „ 24 „	180	55 556
4	1 „ „ V	7	2 „ „ „ Beim Erhitzen, 24 „	18	555 556
5	0,5 „ „ V	7,5	2 „ „ „ „ 72 „	9	1 111 111
6	2 *ccm* Lactose-Lösung IV	6	1 *ccm* n-NH_3-Lösung + 1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung. 60 Stdn.	360	27 778
7	—	—	2 „ „ + 1 „ „ 60 „	—	—
8	0,5 „ Lactose-Lösung V	7	1 *ccm* n-NH_3-Lsg. + 0,5 *ccm* n-KOH-Lsg. + 1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lsg.	9	1 111 111
9	1 „ „ V	5,5	2 „ „ + 0,5 „ „ + 1 „ „	18	555 555
10	1 *ccm* Lactose-Lösung II	8	1 *ccm* Nylanders Reagens. Beim Erhitzen	18 000	556
11	5 „ „ III	0	5 „ „ „ „ „	9 000	1 112
12	—	—	1 „ „ „ Gewöhnliche Temperatur	—	—
13	4 *ccm* Lactose-Lösung III	5	1 *ccm* 6 n-NaOH-Lösung. Gewöhnliche Temperatur	7 200	1 389
14	3 „ „ III	2	5 „ „ „ „	5 400	1 852
15	8 „ „ IV	1	1 „ „ Beim Erhitzen	1 440	6 944
16	0,8 „ „ III	4,2	5 „ „ „ „	1 440	6 944
17	—	—	1 *ccm* $C_6H_5NHNH_2.HCl$ I (+ 1 *ccm* CH_3COONa-Lösung)	—	—
18	1 *ccm* Lactose-Lösung III	0	1 *ccm* 5% Resorcin + 8 *ccm* HCl (1 : 1). Beim Erhitzen	1 800	5 556
19	—	—	1 „ „ + 8 „ „ „ Gewöhnliche Temperatur	—	—
20	1 *ccm* Lactose-Lösung III	7	2 Tropfen α-Naphthol-Lösung + 2 *ccm* konz. H_2SO_4	1 800	5 556
21	1 „ „ II	7	2 „ „ + 2 „ „ „	18 000	556
22	1 „ „ III	4	2 „ „ + 5 „ „ „	1 800	5 556
23	0,6 „ „ III	4,4	2 „ „ + 5 „ „ „	1 080	9 260
24	1 *ccm* Lactose-Lösung III	5	5 Tropfen C_6H_5COCl + 4 *ccm* 6 n-NaOH-Lösung. Gewöhnl. Temp.	1 800	5 556
25	1 „ „ III	5	5 „ „ + 4 „ „ Beim Erhitzen	1 800	5 556
26	8 *ccm* Lactose-Lösung III	1	1 *ccm* konz. NH_3-Lösung. Beim Erhitzen	1 440	6 944
27	—		1 „ „ „ Gewöhnliche Temperatur	—	—

Für die letzte der untersuchten Reaktionen der Lactose (vgl. Nr. 26 und 27) habe ich eine konz. Ammoniaklösung verwendet. Es stellte sich heraus, daß bei gewöhnlicher Temperatur die Proben auch bei sehr langem Stehen keine Veränderungen zeigen. Sie werden aber rot gefärbt, wenn sie im siedenden Wasserbad lange Zeit erhitzt werden.

XIV. Reaktionen der Saccharose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind in Tabelle XIV (S. 126) zusammengestellt. Die Angaben dieser Tabelle bedürfen folgender Ergänzungen:

Bekanntlich reduziert die Saccharose die Fehlingsche Lösung weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erhitzen. Die in Tabelle XIV angegebenen Grenzversuche Nr. 1 und 2 wurden in folgender Weise festgestellt: Zu der abgemessenen Probe der Saccharoselösung wurde 1 *ccm* n-Salzsäure und so viel Wasser zugesetzt, daß das Gesamtvolumen 7 *ccm* beträgt. Alsdann wurden die Proben je 5 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt, über Nacht stehen gelassen, mit je 1 *ccm* n-KOH-Lösung neutralisiert; darauf wurden je 2 *ccm* Fehlingsche Lösung zugefügt. Bei der einen Versuchsreihe wurden die so bereiteten Proben bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bei der anderen Versuchsreihe wurden die Proben bis zum Sieden erhitzt und alsdann bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Es ergab sich, daß die Reaktionsempfindlichkeit von derselben Größenordnung ist wie die entsprechenden Reaktionen der Dextrose und der Lävulose.

Die Reaktion mit Nylanders Reagens wurde auf dieselbe Weise wie die Reaktion mit Fehlingscher Lösung angestellt. Sie bezieht sich folglich ebenfalls auf Invertzucker.

Für die Reaktion mit Silberverbindungen wurde die Saccharose nicht invertiert. Es zeigte sich, daß die Reduktion auch beim Erhitzen langsam verläuft, wenn das Reagens aus Silbernitrat und Ammoniak besteht. Erheblich größer ist die Empfindlichkeit, wenn die Reaktion noch in Gegenwart von Kaliumhydroxyd und dabei auch unter Erhitzen ausgeführt wird.

Mit Natriumhydroxyd zeigt die Saccharose weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erhitzen charakteristische Erscheinungen.

Die Reaktion mit Phenylhydrazinhydrochlorid zeigt die Besonderheit, daß sie sich nur in Abwesenheit von Natriumacetat vollzieht. Als Grund dieser Tatsache muß die Inversion der Saccharose in Abwesenheit von Natriumacetat betrachtet werden.

Die Empfindlichkeit der Reaktion mit Resorcin und Salzsäure ist bedeutend größer als die der entsprechenden Reaktionen der Dextrose und Lactose; sie ist von derselben Größenordnung wie die der Reaktion der Lävulose. Diese Tatsache ist auf die vorherige Inversion der Saccharose

Tabelle XIV.

Reaktionen der Saccharose.

Die Stammlösung (Saccharose I) enthielt 0,172 *g* $C_{12}H_{22}O_{11}$ in 1 *ccm*

Nr.	Saccharoselösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	Volumen und Konzentration des Reagenses. Versuchsdauer. Temperatur.	Empfindlichkeit der Reaktion: in γ für 10 *ccm*	Empfindlichkeit der Reaktion: 1 *g* Saccharose kann nachgewiesen werden in einer Lösung von *ccm*
1	1 *ccm* Saccharose-Lösung IV	7	2 *ccm* Fehlingsche Lösung. Beim Erhitzen	172	58 139
2	2 „ „ IV	6	2 „ „ „ Bei gewöhnlicher Temperatur	344	29 070
3	1 *ccm* Saccharose-Lösung IV	6,5	1 *ccm* n-NH_3-Lsg. + 0,5 *ccm* n-KOH-Lsg. + 1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lsg. Bei gewöhnlicher Temperatur	172	58 139
4	1 „ „ II	6,5	1 „ „ + 0,5 *ccm* KOH + 1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$. Beim Erhitzen	17,2	581 395
5	1 „ „ V	7	1 „ „ + 1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung. Beim Erhitzen	17 200	581
6	3 *ccm* Saccharose-Lösung III	5	2 *ccm* Nylanders Reagens. Beim Erhitzen	5 160	1 939
7	—	—	2 „ „ „ Bei gewöhnlicher Temperatur	—	—
8	—	—	5 „ 6 n-NaOH-Lösung. Beim Erhitzen	—	—
9	2 *ccm* Saccharose-Lösung II	6	2 *ccm* $C_6H_5NHNH_2HCl$ I. „ „	34 400	291
10	—	—	2 „ „ + 2 *ccm* CH_3COONa-Lsg. Beim Erhitzen.	—	—
11	0,5 *ccm* Saccharose-Lösung II	0,5	1 *ccm* 5% Resorcin + 8 *ccm* HCl(1:1). Bei gewöhnlicher Temperatur	8 600	1 162
12	1 „ „ V	—	1 „ „ + 8 „ „ Beim Erhitzen	17,2	581 395
13	5 *ccm* Saccharose-Lösung IV	3	2 Tropfen α-Naphthol-Lösung + 2 *ccm* konz. H_2SO_4. Geschichtet	860	1 163
14	1 „ „ III	7	2 „ „ + 2 „ Vermischt	1 720	5 814
15	1 „ „ IV	4	2 „ „ + 5 „ Geschichtet	172	58 139
16	1 „ „ V	4	2 „ „ + 5 „ Vermischt	17,2	581 395
17	1 *ccm* Saccharose-Lösung IV	5	5 Tropfen C_6H_5COCl + 4 *ccm* 6 n-KOH-Lösung. Bei gewöhnl. Temp.	172	58 139
18	1 „ „ IV	5	5 „ + 4 „ „ Beim Erhitzen	172	58 139

zurückzuführen. In diesem Sinne spricht auch die Tatsache, daß bei Durchführung der Reaktion bei Zimmertemperatur ihre Geschwindigkeit gering ist, es bildet sich ferner keine Fällung und auch die Reaktionsempfindlichkeit ist gering. Beim Erhitzen vollzieht sich die Reaktion viel schneller, ihre Empfindlichkeit ist größer und sie tritt als Fällungsreaktion auf.

Die Reaktion mit α-Naphthol und konz. H_2SO_4 wurde sowohl als Ringreaktion als auch als gewöhnliche Reaktion untersucht. Bei der Betrachtung ihrer Resultate muß berücksichtigt werden, daß die Bedingungen für die Inversion der Saccharose günstig sind.

Die Reaktionsempfindlichkeit mit Benzoylchlorid und Natriumhydroxyd ist verhältnismäßig groß und hängt nicht von der Temperatur ab. Es ist daraus zu schließen, daß diese Reaktion von dem ganzen Molekül der Saccharose bewirkt wird. In diesem Sinne spricht ebenfalls die Tatsache, daß diese Reaktion in alkalischer Lösung verläuft.

XV. Reaktionen der Stärke.

Die Stammlösung für diese Untersuchung enthielt 0,005 *g* lösliche Stärke (Amylum solubile) in 1 *ccm*. Ich habe nur das Verhalten der Stärke gegen Jodlösung untersucht. Für diese Untersuchung wurde eine 0,1 n-Jodlösung benutzt, wie sie in der Jodometrie gebraucht wird. Es wurde gefunden, daß bei Durchführung der Versuche mit 0,5 *ccm* 0,1 n-Jodlösung der Grenzversuch bei 2 *ccm* Stärkelösung III, wenn die Jodmenge 0,1 *ccm* ist, der Grenzversuch bei 1,5 *ccm* Stärkelösung III und wenn die Jodlösung 0,05 *ccm* ist, der Grenzversuch bei 1 *ccm* Stärkelösung III ist. Diese Grenzversuche entsprechen den Empfindlichkeitswerten: 100 γ, 75 γ und 50 γ lösliche Stärke für 10 *ccm*.

Die Einwirkungsdauer spielt keine große Rolle bei dieser Reaktion. Die Jodfarbe ist ein Hindernis zum Erreichen einer größeren Empfindlichkeit.

Bei dieser Gelegenheit habe ich auch die umgekehrte Reaktion untersucht. Zu diesem Zweck habe ich die Stärkelösung I der oben angegebenen Versuche benutzt. Die Stammlösung von Jod enthielt 0,0127 *g* Jod in 1 *ccm*. Es wurde gefunden, daß bei einer Stärkelösung von 5 *ccm* der Grenzversuch bei 2,5 *ccm* Jodlösung IV, bei einer Stärkelösung von 1,0 *ccm* bei 2,7 *ccm* Jodlösung IV ist und bei einer Stärkelösung von 0,1 *ccm* der Grenzversuch bei 4 *ccm* Jodlösung ist. Diese Grenzversuche entsprechen den Empfindlichkeitswerten 31,8, 34,1 und 50,8 γ Jod für 10 *ccm*. Es folgt daraus, daß die Reaktionsempfindlichkeit für das Jod etwas größer ist als diejenige für die lösliche Stärke.

(Der Schluß der Abhandlung folgt im nächsten Heft dieses Bandes.)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. O. Fuchs.

Literatur. E. Eckert und P. Wulff, Die Bestimmung des Wassergehaltes. Nr. 39 der Beihefte der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker, A.: „Angewandte Chemie", B.: „Die Chemische Fabrik". 12 Seiten mit 10 Abb. Verlag Chemie, Berlin 1940. Preis geh. RM. 2.40.

Die vorliegende Schrift, die im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg und von der Forschungs- und Beratungsstelle für physikalisch-chemische Betriebskontrolle und Laboratoriumstechnik der Dechema, Frankfurt a. M., bearbeitet worden ist, bringt eine Zusammenstellung der verschiedenen Methoden der Wasserbestimmung. Zunächst wird die gravimetrische Methode durch Differenzwägung oder Absorptionswägung besprochen, hierauf folgen die Destillationsmethode, die Bestimmung aus dem Volumen-Druck-Zustand des verdampften Wassers, die Verfahren, die auf der Entwicklung von Gleichgewichtstemperaturen beruhen, die optischen und die elektrischen Methoden. Zum Schluß werden die Verfahren gebracht, die sich auf chemische Reaktionen gründen.

E. Barth v. Wehrenalp, Der Niedergang der französischen Naturwissenschaften. Das Beispiel der Chemie. 47 Seiten. Verlag von Junker und Dünnhaupt, Berlin 1940. Preis br. RM. 1.—.

Die kleine kulturpolitische Schrift erbringt an Hand zahlreicher Beispiele und objektiver statistischer Angaben den Beweis dafür, daß Frankreich seine einst führende Stellung in der chemischen Forschung verloren hat. R. Fresenius.

Gewichtsanalyse. Über die quantitative Trennung der Phosphate von Kobalt und Mangan berichtet J. G. Fairchild[1]). Sie beruht darauf, daß die Fällung des Kobaltphosphats aus ammoniakalischer Lösung durch Ammoniumcitrat außerordentlich verzögert wird. Um die Trennung jedoch wirklich quantitativ durchzuführen, muß man die Ausfällung des Manganammoniumphosphats zweimal wiederholen, da sie sonst stets noch kobalthaltig ist. Zur Darstellung der Ammoniumcitratlösung übersättigt man eine annähernd 20%ige Citronensäurelösung mit Ammoniak.

Aus dem Filtrat fällt man das Kobalt mit Ammoniumsulfid aus und röstet den Niederschlag ab. Nach Auflösung des Oxydes in Salzsäure wird das Kobalt wie üblich durch Eindampfen und Abrauchen mit Schwefelsäure als Kobaltsulfat bestimmt.

In Tabellen und Kurven stellt H. Gotô[2]) die quantitative Ausfällung einiger Oxinate in Abhängigkeit vom p_H-Wert dar. Es

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 326 (1939). — [2]) Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Ser. I **26**, 391 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**. II. 1821 (1938).

handelt sich hierbei um die Oxinate folgender Metalle: Pb, Bi, Cu, Cd, Co, Ni, Fe, Mn, Zn, U, Al, Ti, Th, Ca, Mg.

Über die Bedingungen der Fällung gewisser Schwermetalle mit Anthranilsäure berichtet H. Gotô[1]). Wie aus Tabelle I hervorgeht, gibt der Verfasser den p_H-Wert, der für eine quantitative Abscheidung mindestens erreicht sein muß, und diejenige Wasserstoff-Ionen-Konzentration an, oberhalb deren eine Ausfällung nicht mehr stattfindet.

Tabelle I.

Metall	Quantitative Ausfällung durch Anthranilsäure; $p_H \geq$	Kein Niederschlag mit Anthranilsäure; $p_H \leq$
Cu	2,79	1,40
Cd	5,23	4,25
Co	4,41	3,36
Ni	4,51	3,64
Mn	5,15	1,40
Zn	4,72	3,76

Die Mikrobestimmung des Schwefels in organischen Substanzen durch Verbrennung wendet J. F. Alicino[2]) auf solche Verbindungen an, deren Molekel Metallatome enthalten. Auch hier wird der Schwefel nach dem von F. Pregl vorgeschlagenen und von W. Saschek[3]) modifizierten Verfahren als Bariumsulfat bestimmt. Die anwesenden Metalle bleiben jedoch nicht nur als Oxyde und Carbonate im Schiffchen zurück, sondern sie binden auch einen Teil des aus dem Schwefel durch Oxydation entstandenen Sulfat-Ions.

Je nach dem in der organischen Substanz enthaltenen Metall kann das zurückbleibende Sulfat säurelöslich oder in Säuren unlöslich sein. Im ersteren Fall bringt man die Asche möglichst vollständig in einen geräumigen Tiegel, wo sie in 7—10 *ccm* 0,1 n-Salzsäure gelöst wird. Den im Schiffchen verbliebenen Rest spült man mit Salzsäure (1:200) in denselben Tiegel über und bestimmt wie üblich vorhandene Sulfat-Ionen als Bariumsulfat.

Für den Fall, daß der Verbrennungsrückstand Bariumsulfat enthält, also in Säuren unlöslich ist, wird der Inhalt durch vorsichtiges Umlegen in ein geeignetes Gefäß weitgehend entleert und das Schiffchen mit Salzsäure (1:200) kräftig ausgespült. Das gesammelte Bariumsulfat kann nach dem Auswaschen direkt geglüht und gewogen werden.

Sollte ChromIII-oxyd als unlöslicher Rückstand bei der Verbrennung entstanden sein, so ist dieses stets als sulfatfrei anzusehen.

O. Fuchs.

[1]) Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Ser. I **26**, 677 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3429 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 298 (1939). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 491 (1937); vgl. diese Ztschrft. **120**, 127 (1940).

Tüpfelanalyse. Eine alkoholische 0,2%ige Lösung von Quercetin oder von Quercitrin verwendet E. A. Kocsis[1]) zu Tüpfelreaktionen auf Eisen- und Uranyl-Ionen. Die Ausführung der Nachweise geschieht nach dem von F. Feigl vorgeschlagenen Verfahren, indem man zunächst einen Tropfen oder 0,025 *ccm* Probelösung von Filterpapier (Schleicher und Schüll Nr. 589, 602 oder 604) aufsaugen läßt und sogleich einen Tropfen des obigen Reagenses in die Mitte aufsetzt. Beobachtet wird die nach einigen Sekunden erfolgte Reaktion.

Enthält die Urlösung 3 γ oder mehr Eisen, so entsteht auf dem Filtrierpapier ein massiv olivgrüner Fleck; aus verdünnter Lösung erhält man einen ebenso gefärbten Ring, der nach innen hin blaß grünlich-grau erscheint. Für die Erfassungsgrenze gibt der Verfasser 0,3 γ Eisen an.

Im Falle einer Uranyllösung, die mindestens 12 γ Uran enthält, erzeugt das Reagens einen rostfarbenen Fleck; bei abnehmender Konzentration an Uran geht auch dieser in einen Ring über, der innen braun gefärbt ist. Hier beträgt die Erfassungsgrenze 3 γ Uran. Umgekehrt stellt m-Uranylnitratlösung ein empfindliches Tüpfelreagens auf Quercetin und Quercitrin dar, von denen je 3 γ nachgewiesen werden können.

Sehr oft beobachtet man um die Ringzonen herum gelbe Ränder, die jedoch von der Eigenfärbung der Reagenslösung selbst herrühren. Demnach ist das Reagens auch für solche Stoffe (As, Cu, Zn, NH_3) ungeeignet, die mit Quercetin oder Quercitrin selbst gelb gefärbte Verbindungen eingehen.

Überhaupt werden die erwähnten Nachweise auf Eisen und Uran durch stark gefärbte Ionen wie durch hohe Wasserstoff-Ionen-Konzentration empfindlich beeinträchtigt. Eine Trennung des Eisens von Uran nach obiger Methode ist nicht möglich.

Zum Schluß empfiehlt der Verfasser, die Tüpfelreaktionen im durchfallenden statt im auffallenden Licht zu beobachten. Im übrigen sind die Reagenslösungen gut haltbar.

Über eine neue Farbreaktion auf das Jodat-Ion berichtet A. L. Gottlieb[2]). Jodate färben Pyrogallol in saurer Lösung rot, indem sie es zu Purpurogalin oxydieren. Zur Ausführung als Tüpfelreaktion bringt man einen Tropfen Oxalsäurelösung auf Filtrierpapier, dazu eine Auflösung von Pyrogallol in Aceton und danach einen Tropfen der Jodatlösung. Die auftretende Rotfärbung des Papiers ist noch bei einer Konzentration von 5.10^{-4}% JO_3' zu erkennen.

Auch colorimetrisch läßt sich die Jodsäure mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,2% bestimmen. Hierzu benutzt man jedoch eine 0,1 n-Schwefelsäure enthaltende Auflösung von Pyrogallol in Aceton.

Leider wird die obige Reaktion durch die Ionen J', BrO_3', CrO_4'', Cr_2O_7'', S_2O_8'' und NO_2' gestört.

Zur Bestimmung der Reaktionsempfindlichkeit von Tüpfelreaktionen benutzen N. A. Tananajew und A. N. Romanjuk[3])

[1]) Mikrochemie **25**, 13 (1938). — [2]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **11**, 135 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3125 (1938). — [3]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 1624 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1643 (1938).

kalibrierte, in Kubikmillimeter eingeteilte Capillaren. Die Reaktionen werden mit je einem Tröpfchen der Untersuchungslösungen auf Filtrierpapier oder auf einem Uhrglase ausgeführt. Wie aus Tabelle I (S. 132) hervorgeht, sind die Lösungen der Elemente Ag, Pb, HgII, Bi, Cu, Cd, SnII, As, Sb, Co, Ni, FeII, FeIII, Mn, Zn, Al, Cr näher auf ihre Reaktionsempfindlichkeit untersucht worden.

Über neue Tüpfelreaktionen berichtet F. Feigl[1]). Gibt man einen Tropfen Kaliumpermanganatlösung auf Filtrierpapier, so bildet sich ein brauner Fleck von fein verteiltem ManganIV-oxyd. Dieser eignet sich gut zum Nachweis reduzierender Substanzen wie Oxalsäure oder schweflige Säure, da er durch letztere nach Zugabe von Essigsäure wieder entfärbt wird. Empfindlicher noch läßt sich die Reaktion gestalten, wenn das Filtrierpapier mit einer kaum wahrnehmbaren Schicht von Braunstein und Benzidin präpariert wird. Die nach Zugabe von Essigsäure entstehende intensive Blaufärbung wird durch geringste Mengen reduzierender Substanzen gänzlich entfärbt. Die Erfassungsgrenze beträgt hierbei für Oxalsäure 5 γ.

Zum Nachweis von Katalasen benutzt der Verfasser ihre Eigenschaft, Wasserstoffperoxyd zu zerlegen, sowie die bekannte Oxydation von Bleisulfid zu Bleisulfat durch Wasserstoffperoxyd. In zwei Tiegeln hält man je einen Tropfen Wasserstoffperoxydlösung bereit. In den ersten Tiegel gibt man die auf Katalasen zu prüfende Substanz und läßt beide Tiegel bei 35° C 1 Stde. stehen. Gießt man jetzt den Inhalt jedes Tiegels auf je ein Stück Bleisulfidpapier, so bleibt dieses schwarz, wenn Katalasen vorhanden waren; denn im Falle unzersetzten Wasserstoffperoxyds, also bei Abwesenheit von Katalasen, würde das Papier durch Bildung von Bleisulfat entfärbt.

Als sehr empfindliche Tüpfelreaktion wird der Nachweis reduzierender Zucker erwähnt. Da diese Silberoxyd zu intensiv schwarz gefärbtem Silber reduzieren, setzt man auf ein mit Silbernitratlösung durchtränktes Filtrierpapier einen Tropfen alkalischer Glucoselösung und etwas verdünnte Alkalilauge auf. Aus dem gebildeten Gemisch von Silber und Silberoxyd löst man letzteres durch Eintauchen in Ammoniumhydroxyd, so daß ein schwarzer Fleck von Silber verbleibt, womit die Gegenwart von Glucose bewiesen ist. Die Empfindlichkeit für den Nachweis beträgt 1:500000.

Zum Nachweis von Palladium dient ein mit Nickeldimethylglyoxim durchsetztes Papier. Setzt man auf dieses einen Tropfen PalladiumIIchloridlösung auf, so bildet sich an der Oberfläche das in Mineralsäuren unlösliche gelbe Palladiumdimethylglyoxim. Dieses schützt die untere Schicht des roten, unzersetzten Nickeldimethylglyoxims. Taucht man das Papier jetzt in Mineralsäuren, so wird nur dasjenige Nickeldimethylglyoxim weggelöst, das die Palladiumzone umgibt. Ein verbleibender, rötlicher Fleck deutet demnach auf Palladium. Die Erfassungsgrenze beträgt, selbst in Gegenwart von Gold und Platin, 0,05 γ.

[1]) Chemistry and Industry 57, 1161 (1938).

Tabelle I.

Element	Ausführung der Tüpfelreaktion	Nachweis	Empfindlichkeit γ/ccm	Bemerkung
Ag . . .	Auf Filtrierpapier 1 Tropfen HCl + Urlösung + 1 Tropfen HCl, AgCl mit H_2O auswaschen; AgCl + 1 Tropfen $Mn(NO_3)_2$; + NaOH	Schwarzer Fleck	$2 . 10^{-2}$	HgI stört; es muß daher vor Ausführung der Reaktion zu HgII oxydiert werden.
Pb . . .	Auf Papier 1 Tropfen H_2SO_4 + Urlösung + 1 Tropfen einer Mischlösung von $KSnJ_3$ und $Cd(NO_3)_2$ . .	Mitte orange	$4 . 10^{-1}$	
Hg II . .	Auf Papier 1 Tropfen KJ + Urlösung, gegebenenfalls + As_2O_3	Rotoranger Ring	1	
Bi . . .	Auf Papier 1 Tropfen einer Mischlösung von KJ und CsCl; + Urlösung; wieder + 1 Tropfen Mischlösung	Roter Fleck	$2 . 10^{-1}$	
Cu . . .	Auf Papier Urlösung + Benzidin + KCN	Blauer Fleck oder Ring	10^{-2} $4 . 10^{-2}$	Gegenwart anderer Metalle
Cd . . .	Auf dem Uhrglase die Urlösung + NH_4OH, bis alkalisch; erwärmen; gegebenenfalls filtrieren; + H_2O_2; gegebenenfalls filtrieren. Filtrat + KCN im Überschuß + wenig Na_2S	CdS, gelb	$3 . 10^{-1}$ 3	Ag stört; muß vor Ausführung der Reaktion mit $Mn(NO_3)_2$ und NH_4OH entfernt werden. Gegenwart der übrigen Kationen
Sn II . .	Auf Papier Urlösung + $(NH_4)_2MoO_4$	Blauer bis schwarzer Fleck	$8 . 10^{-1}$	
	In Gegenwart von SnIV: Urlösung + 1 Tropfen KJ-Lösung + 1 Tropfen CsCl-Lösung; + KJ .	Schwarzer Fleck	$2 . 10^{-1}$	
As . . .	Ein 2 *ccm*-Tiegel wird auf ein mit $AgNO_3$-Lösung getränktes Papier aufgesetzt. In den Tiegel legt man ein Stück mit 1 Tropfen Urlösung getränktes Filtrierpapier; + Mg + 2 Tropfen HCl. Nach Aufsetzen eines Tiegeldeckels 10 Min. warten . .	Schwarzer Ring um den Tiegel	$8 . 10^{-3}$	

Sb . . .	Auf Papier 1 Tropfen NH_4OH + Urlösung + NH_4OH + CH_3COOH + $HgCl_2$. In die Mitte 1 Tropfen HCl aufsetzen; + Na_3PO_4, 12 MoO_3	Mitte blau	6 . 10—1	
Co . . .	Auf Papier Urlösung + 1 Tropfen KCNS-Lösung + NH_3 - Dampf; erwärmen	Grünblauer Fleck oder Ring in durchfallendem Licht	6 . 10—2	
Ni . . .	Auf Papier 1 Tropfen Na_3PO_4-Lösung + Urlösung + Dimethylglyoxim	Rosa Ring	1,4 . 10—2	
Fe II . .	Auf Papier Urlösung + Dimethylglyoxim + NH_4OH	Rote Färbung, die an der Luft allmählich, nach Zugabe von Brom jedoch rasch verschwindet	2 . 10—2	Ni stört die Reaktion
Fe III . .	Auf Papier 1 Tropfen $K_3Fe(CN)_6$ - Lösung + Urlösung + KJ + Hyposulfit + $K_3Fe(CN)_6$: . . .	Blauer Ring	4 . 10—2	
Mn . . .	Auf Papier Urlösung + 1 Tropfen ammoniakalischer $AgNO_3$-Lösung	Schwarzer Fleck	2,8 . 10—2	
Zn . . .	Auf dem Uhrglase die Urlösung mit NH_3 im Überschuß versetzen; erwärmen; filtrieren. Filtrat eindampfen, Rückstand glühen und in HCl aufnehmen. + Na_2O_2, bis alkalisch, erwärmen, filtrieren. Zum Filtrat 1 Tropfen Na_2S-Lösung setzen	ZnS, weiß	4 . 10—1 bis 4	Gegenwart anderer Metalle
Al . . .	Auf Papier 1 Tropfen $K_4Fe(CN)_6$-Lösung + Urlösung + NH_4OH, bis alkalisch; + Alizarin . .	Rosa Ring	1,3 . 10—1	Sn, Sb stören die Reaktion
Cr . . .	Auf dem Uhrglase die Urlösung mit Na_2O_2 versetzen, bis alkalisch. Flüssigkeit und Niederschlag auf Filtrierpapier bringen: + Benzidin	Blauer Fleck	5 . 10—3	

Als spezifischen und empfindlichen Nachweis auf Essigsäure benutzt der Verfasser die Bildung von Aceton bei der trockenen Destillation von Acetaten mit Kalk. Führt man die Reaktion im Probierglas aus, auf das ein mit o-Nitrobenzaldehyd getränktes Filtrierpapier aufgelegt ist, so färben die Acetondämpfe dieses durch Bildung von Indigo blau. Während andere Fettsäuren die Reaktion nicht liefern, beträgt die Erfassungsgrenze für Essigsäure 50 γ.

Elisabeth M. Przibram[1]) wendet die von F. Feigl vorgeschlagene Fadentüpfelmethode auf die makroskopische Analyse sehr kleiner Flüssigkeitsmengen an. Noch 20 Tröpfchen von je 0,5 *cmm* können nach Aufsaugen in einen 0,7 *mm* starken Baumwoll- oder Kokonfaden bequem unterschieden werden. Hierzu ist nur nötig, die kleinen Flüssigkeitströpfchen der Reihe nach auf ein mit Reagenzien vorbehandeltes Tüpfelpapier zu bringen. O. Fuchs.

Die Widerstandsfähigkeit von Frittenfiltern gegen chemische Angriffe bei analytischen Arbeiten mit alkalischen Flüssigkeiten wird von H. Brintzinger und B. Rost[2]) näher untersucht. Die gegen neutrale und saure Lösungen beständigen Jenaer Glasfiltertiegel und Berliner Porzellanfiltertiegel sowie die Tiegel mit Siliciumcarbid-Filterplatten erleiden auch bei mehrfacher Behandlung mit den üblichen ammoniakalischen Lösungen keinen Gewichtsverlust. Wendet man aber kalte, ätzalkalische Flüssigkeiten bis zu einer Normalität von 2 an, so nehmen neue Glas- und Porzellanfilter je nach Porengröße höchstens um 1 *mg* ab und behalten bei weiterer Behandlung konstantes Gewicht. Im Gegensatz hierzu werden Siliciumcarbid-Filterplatten stärker angegriffen; vor allem nehmen sie bei dauernder Behandlung mit ätzalkalischer Lösung stetig ab.

Gänzlich unbrauchbar zu analytischen Arbeiten werden die erwähnten Frittenfilter bei Behandlung mit kochend heißer, etwa 10%iger Kalilauge. Hierbei werden größere Mengen Silicium aus den Filtern gelöst. Besonders starke Abnahmen zeigen auch hier die Siliciumcarbid-Filterplatten. O. Fuchs.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

Elisabeth Egenolf. R. Fresenius.

Die Bestimmung von Molybdän in Gußeisen und Stahl wird nach C. Sterling und W. P. Spuhr[3]) in folgender Weise ausgeführt. Die angegebene Methode ist eine Kombination der α-Benzoinoxim-Methode von H. B. Knowles[4]) und der Bleimolybdatmethode.

Erforderliche Reagenzien. (Die Reagenzien werden aus Chemikalien p. a. hergestellt. Die einzige Ausnahme ist technische Perchlorsäure,

[1]) Anz. Akad. Wiss. Wien, math.-nat. Kl. 195 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 475 (1939). — [2]) Chem. Fabrik **11**, 543 (1938). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 33 (1940). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **98**, 362 (1934).

die aus Sparsamkeitsgründen verwendet wird.) a) Salpetersäure-Perchlorsäure-Mischung: Drei Raumteile 68—70%iger technischer Perchlorsäure werden mit einem Raumteil Salpetersäure (D 1,42) und einem Raumteil Wasser vermischt. b) Kaliumdichromatlösung: 1,41 *g* Kaliumdichromat löst man in Wasser und verdünnt auf 100 *ccm*. 1 *ccm* enthält 5 *mg* Cr. c) 5%ige EisenII-Lösung: Man löst 50 *g* EisenII-ammoniumsulfat-Hexahydrat in Wasser, fügt 50 *ccm* Schwefelsäure (1:1) zu und verdünnt auf 1 *l*. d) 2%ige Lösung von α-Benzoinoxim: 2 *g* α-Benzoinoxim werden in 100 *ccm* Äthylalkohol gelöst. e) Bleiacetat-Pufferlösung: Man löst 3 *g* Bleiacetat-Trihydrat in einer Lösung, die 275 *ccm* Wasser, 500 *ccm* Ammoniak (D 0,90), 900 *ccm* 50%iger Essigsäure und 275 *ccm* Salzsäure (D 1,19) enthält. Die Lösung läßt man über Nacht stehen und filtriert.

Herstellung der Analysenlösung. In einem 600 *ccm*-Becherglas versetzt man 3—5 *g* des zu untersuchenden Materials mit 50—70 *ccm* Salpetersäure-Perchlorsäure-Mischung. Dann erhitzt man das bedeckte Becherglas vorsichtig bis zum Ende der Reaktion. Darauf nimmt man das Uhrglas weg und setzt 1—3 *ccm* Fluorwasserstoffsäure zu. Hat man Gußeisen zu analysieren, so fügt man soviel Kaliumdichromatlösung zu, daß der Chromgehalt der Lösung 25 *mg* beträgt. Man dampft die Lösung ein, bis weiße Dämpfe entweichen, und erhitzt weiter, bis flüchtige Säuren ausgetrieben werden und die Perchlorsäure zu sieden beginnt. Dann bedeckt man das Becherglas und kocht schwach, bis die Carbide und der Graphit sich lösen, und läßt abkühlen, so daß die Perchlorate auskrystallisieren. Man verdünnt auf 100 *ccm* und rührt, wenn nötig unter Erwärmen, bis die Salze sich lösen. Von einem etwaigen Rückstand wird abfiltriert.

Fällung mit α-Benzoinoxim. Man kühlt die bereitete Lösung auf etwa 20^0 ab und setzt EisenII-sulfat hinzu, bis die Lösung eine beständige blaugrüne Färbung angenommen hat. Dann verdünnt man auf 400 *ccm* und kühlt in einem Eisbad auf 5—10^0 ab. Jetzt gibt man zunächst langsam unter Umrühren 10 *ccm* α-Benzoinoximlösung zu und darauf noch je 0,5 *ccm* für jedes in der Lösung enthaltene Milligramm Mo. Unter Umrühren wird alsdann Bromwasser zugesetzt, bis die Lösung blaßgelb gefärbt ist, und danach noch 3—4 *ccm* Reagens. Man läßt 5—10 Min. im Eisbad stehen und rührt gelegentlich um. Den Niederschlag filtriert man und wäscht ihn mit kalter, im Verhältnis 2:98 verdünnter Schwefelsäure, die einige Kubikzentimeter Reagens enthält. Zu dem Filtrat gibt man nochmals α-Benzoinoxim, um zu prüfen, ob alles Molybdän ausgefällt ist.

Umfällung des Molybdäns als Bleimolybdat. Man bringt den Niederschlag mit etwas Wasser in das ursprüngliche Becherglas zurück, fügt 10 *ccm* Ammoniak und 10 *ccm* 30%iges Wasserstoffperoxyd zu, verdünnt auf 75 *ccm* und kocht bis zum Aufhören der Sauerstoffentwicklung. Dann filtriert man durch das vorher benutzte Filter und wäscht mit heißem Ammoniak (2:98). Man läßt nunmehr die heiße ammoniakalische Molybdänlösung unter Umrühren langsam in 100 *ccm* kochender Bleiacetat-Pufferlösung fließen, kocht schwach, bis der Niederschlag sich zusammenballt, und läßt 30 Min. stehen. Ist der Niederschlag gering, so läßt man mehrere Stunden oder über Nacht absitzen. Dann wird abfiltriert und mit

2%iger, etwas Essigsäure enthaltender Ammoniumacetatlösung gewaschen. Das Filter wird samt dem Niederschlag in einem Porzellantiegel bei starker Rotglut verascht; das Bleimolybdat, das 26,14% Mo enthält, wird gewogen.

Wolfram stört die Reaktion, die also zweckmäßigerweise auf alle wolframfreien molybdänhaltigen Eisen und Stähle angewendet werden kann. Elisabeth Egenolf.

Zinn. Über die Anwendung der Zinn-Phosphor-Fällung in der Bronzeanalyse geben O. Gates und L. Silverman[1]) folgendes bekannt. Zinn bildet mit Phosphorsäure in salpetersaurer Lösung einen unlöslichen Niederschlag, und die Verfasser haben die Zusammensetzung dieses Niederschlages studiert. Dabei haben sie festgestellt, daß er nur dann ein konstantes Verhältnis von Zinndioxyd und Phosphorpentoxyd aufweist, wenn man mindestens ebensoviel Phosphor anwendet, wie Zinn in der zu analysierenden Bronze vorliegt, also etwa auf je 20 *mg* Zinn mindestens 20 *mg* Phosphor. Der Niederschlag enthält dann 53,6% Zinn.

Arbeitsweise. 1 *g* Bronze bringt man in ein 50 *ccm*-Becherglas, das Phosphorsäure enthält, und fügt 7 *ccm* konz. Salpetersäure hinzu. Man stellt 20 Min. lang auf ein Dampfbad und verdünnt dann mit heißem Wasser auf etwa 50 *ccm*. Nach ungefähr 1½ Stdn. filtriert man den Niederschlag auf ein mit Filterpapierbrei beschicktes Filter und wäscht mit heißer verdünnter Salpetersäure (1:99). Darauf bringt man das Filter in einen Tiegel und trocknet auf einer Heizplatte. Man verascht das Filter vollständig bei etwa 600° und glüht dann bei etwa 800°. — Zur Bestimmung des Phosphors in dem Niederschlag schmelzt man mit Natriumperoxyd, laugt mit Wasser aus, säuert mit Salpetersäure an und fügt noch 6 *ccm* überschüssige Salpetersäure zu. Dann gibt man 2 *ccm* konz. Salzsäure zu, erhitzt bis zur Lösung und fällt die Phosphorsäure mit Molybdat.

Die rasche quantitative mineralogische Analyse der Anreicherungsprodukte der Zinn-Wolfram-Erze läßt sich nach P. G. Wercholanzew[2]) folgendermaßen durchführen. Man trennt die Probe zunächst mittels eines Magneten in eine magnetische und eine unmagnetische Fraktion und wirft die magnetische Fraktion weg. Die unmagnetische Fraktion trennt man nun mittels eines Elektromagneten in zwei weitere Fraktionen I und II. Die elektromagnetische Fraktion I enthält: Wolframit, Pyrit; Sphalerit, Limonit, Siderit und Quarz. Man behandelt sie mit konz. Salpetersäure, um die Sulfide in Lösung zu bringen. Den Rückstand versetzt man dann mit 25%iger Salzsäure, wobei sich die Eisenoxyde lösen. Der unlösliche Rückstand enthält Wolframit und Quarz. Man trocknet ihn und bestimmt seine Zusammensetzung, indem man entweder das spezifische Gewicht ermittelt, oder aber indem man ihn fein zerkleinert in geschmolzenem Quecksilbernitrat

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 370 (1939). — Siehe hierzu auch A. Krüger, diese Ztschrft. **82**, 62 (1930). — [2]) Nichteisenmetalle (russ.) **13**, Nr. 8, 38 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1014 (1939).

suspendiert, zentrifugiert und den abgeschiedenen Wolframit wägt. — Die nichtmagnetische Fraktion II, die Scheelit, Cassiterit, Pyrit, Quarz und Glimmer enthält, versetzt man mit Salpetersäure. Dabei gehen die Sulfide in Lösung, während Scheelit, Cassiterit und nichtmetallische Bestandteile zurückbleiben. Der getrocknete, feingemahlene Rückstand wird zunächst gewogen und dann zur Zersetzung des Scheelits mit Salzsäure behandelt. Darauf wird filtriert, der Rückstand mit Ammoniak versetzt und nochmals filtriert. Der Cassiterit und nichtmetallische Bestandteile enthaltende Rückstand wird getrocknet und gewogen. Die prozentuale Zusammensetzung wird ermittelt, indem man zentrifugiert und den abgeschiedenen Cassiterit wägt.

Über die Bildung von SnH_4 bei der Reduktion von salzsauren Zinnlösungen durch Metalle bei der quantitativen Analyse teilen I. P. Alimarin und R. E. Aresst-Jakubowitsch[1]) ihre Erfahrungen mit. Wenn $SnCl_4$ in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung mit Aluminium oder Zink reduziert wird, so entsteht SnH_4. Diese Verbindung läßt sich durch die Bildung eines Zinnspiegels nachweisen. Der Verlust an Zinn ist jedoch gering (bei 0,1—0,5 *g* Einwage 10—15 γ Sn) und beeinträchtigt die Genauigkeit der Zinnbestimmung kaum. Verwendet man zur Reduktion statt Aluminium oder Zink jedoch Magnesium, so sind die Zinnverluste wesentlich höher (bei 0,1 bis 0,5 *g* Einwage über 50 γ) und werden um so größer, je mehr Magnesium angewendet wird. Dieser Befund erklärt auch die Tatsache, daß beim Auflösen von Zinn-Magnesium-Zink-Legierungen in Salzsäure oder Schwefelsäure die Bestimmung des Zinns ungenau wird.

Elisabeth Egenolf.

Mikroanalytische Schnellbestimmung des Thoriums. Die Auerforschungsstiftung hat nachstehende Preisaufgabe gestellt: „Für Thorium ist ein schnellanalytisches Mikro-Bestimmungsverfahren zu finden, bei dem die Anwesenheit von anderen seltenen Erden nicht stört. Eine Meßgenauigkeit von etwa 1 Gewichtsprozent wird gefordert. Die Schnellmethode soll gestatten, im Verlauf einiger Stunden eine, wenn auch nicht absolut genaue, so doch auf etwa 1% des erzielten Wertes richtige Bestimmung von Thorium in Gegenwart der seltenen Erden und Phosphorsäure in Lösungen durchzuführen, wie sie beim Aufschluß von Monazitsand durch Schwefelsäure erhalten werden. Es kann sowohl ein Titrierverfahren, wie eine mikroanalytische Methode, oder eine Bestimmung durch Sedimentierung mittels Zentrifuge oder dergl. angewandt werden."

Auf diese analytische Preisaufgabe sei hier besonders hingewiesen mit dem Bemerken, daß die Einsendung der Lösung bis zum 31. Dezember 1941 erfolgen muß und daß Auskünfte über die Einzelheiten des Preisausschreibens von dem Sekretariat der Auerforschungsstiftung, Berlin N 65, Friedrich-Krause-Ufer 24, erteilt werden. R. Fresenius.

[1]) Chem. Journ. Ser. B Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 920 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4696 (1938).

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. K. Fresenius.

Literatur. H. Vogt, Lehrbuch der Bäder- und Klimaheilkunde. Verlag von Julius Springer, Berlin 1940. Erster Teil; XVII, 608 Seiten mit 263 Abb. Zweiter Teil; VIII, 619 Seiten mit 130 Abb. und vier farbigen Bäderkarten. Preis des gesamten Werkes geh. RM. 93.—, geb. RM. 99.—.

Das dem Präsidenten des Reichsfremdenverkehrsverbandes, Staatssekretär Hermann Esser, dem tatbereiten Förderer der Bäderwissenschaft, gewidmete Werk füllt eine fühlbare Lücke in der balneologischen Literatur aus. Der erste Teil bringt zunächst ein von R. Kampe und G. Knetsch verfaßtes Kapitel über Geologie und Naturgeschichte der Mineralwässer und Moore und in dem Kapitel Technik des Bäderwesens einen Abschnitt über Quellentechnik von R. Kampe, einen weiteren von E. Wollmann über die technische Behandlung der Heilwässer von der Quelle bis zur Verwendungsstelle, einen dritten von C. Friedrich † über die Aufbereitung des Moores und einen vierten über die Technik der Inhalation, des Gurgelns, der Trinkkuren, der von B. Wagner bzw. von E. Wollmann geschrieben ist. Das Kapitel Chemie der Heilwässer, Moore und Schlamme stammt von W. Zörkendörfer, der auch wesentliche Teile des Kapitels Wirkungsweise (Pharmakologie) der Heilquellen, Moore und Schlamme verfaßt hat, das in seinen übrigen Teilen von J. Kühnau bearbeitet worden ist. Im zweiten Teil des Buches behandeln H. Pfleiderer und K. Büttner die Bioklimatologie, W. Amelung bringt einen Abschnitt über künstliches Klima, während das Kapitel „Spezielle Balneotherapie der einzelnen Krankheiten" in seinen verschiedenen Teilen von H. Vogt, von W. Zörkendörfer, von H. Vogt und K. Seifert, von A. Evers und K. Seifert, von A. Evers und von A. Bacmeister bearbeitet worden ist. Das Kapitel Organisation und Gesundheitsfürsorge in Bädern und Kurorten und das abschließende Kapitel über die deutschen Bäder und Kurorte (einschließlich der im Protektorat Böhmen-Mähren gelegenen) stammen aus der Feder des Herausgebers.

Diese Angaben über die Einteilung des Werkes lassen erkennen, welch reichhaltigen und vielseitigen Inhalt es bringt. Jeder Balneologe wird das Erscheinen dieses Buches lebhaft begrüßen und feststellen, daß es dem Herausgeber gelungen ist, hervorragende Bearbeiter für die einzelnen Kapitel heranzuziehen. Auch der Chemiker, der Heilquellenanalysen auszuführen hat, wird viel Wissenswertes und ihn Interessierendes in diesem ausgezeichneten Werk finden.

R. Fresenius.

Über die Bestimmung von Kieselsäure und Fluor in Mineralwasser. Bekanntlich ist die Abscheidung der Kieselsäure aus einer Lösung, die Fluor-Ionen enthält, nicht zweckmäßig, da hierbei Verluste durch Bildung

von flüchtigem Siliciumfluorid eintreten. Man muß infolgedessen in solchen Fällen die Abscheidung der Kieselsäure alkalisch vornehmen und tut dies mit Ammoniumcarbonat und Zinkoxydammoniak. R. Bisanz und Edith Kroupa[1]) haben nun den Kieselsäuregehalt in den Gasteiner Thermen bestimmen wollen, deren verhältnismäßig hoher Fluorgehalt ihnen bekannt war. Sie haben deshalb zunächst einmal feststellen wollen, ob das übliche Abrauchen mit Salzsäure richtige Werte ergibt. Die Untersuchung hat nun gezeigt, daß irgendwelche wesentlichen Unterschiede nicht auftreten, gleichgültig ob man die saure Abscheidung vornimmt oder die alkalische. Es darf daher angenommen werden, daß das gesamte Fluor in beiden Fällen beim Einengen des Wassers als Calciumfluorid ausfällt. Ob diese Annahme zutrifft, oder ob die Übereinstimmung durch Fehlerausgleich zustande kommt, kann erst entschieden werden, wenn weitere Untersuchungen die Wirksamkeit der alkalischen Abscheidung bei Gegenwart von Calcium und Fluor ergeben haben. Im vorliegenden Falle lag der Gehalt der sechs verschiedenen Quellen, die zur Untersuchung gelangten, zwischen 35,5 und 45,4 *mg* SiO_2 in 1 kg.

Bei der Fluorbestimmung in den Gasteiner Quellen bedienten sich R. Bisanz und Edith Kroupa eines Verfahrens, das sich an die Methode von W. D. Armstrong[2]) anlehnt und rasch zum Ziele führt.

Das Prinzip der Methode ist folgendes:

Natriumalizarinsulfonat färbt sich bei Gegenwart von Fluor-Ion in salzsaurer Lösung gelb. Wird das Fluor durch Thoriumnitratlösung gebunden, so erscheint die dem Natriumalizarinsulfonat eigentümliche Rotfärbung wieder. Das Auftreten einer rotbraunen Mischfarbe läßt das Ende der Titration erkennen. R. Bisanz und Edith Kroupa gehen von nur 50 *ccm* Mineralwasser aus, versetzen sie mit 20 *ccm* Äthylalkohol und 15 Tropfen einer 0,05%igen Lösung von Natriumalizarinsulfonat und titrieren nach Entfärbung mittels verdünnter Salzsäure (1:100) mit Thoriumnitratlösung bis zum Umschlag nach Rotbraun. Zur Kontrolle führen sie eine zweite Titration aus, bei der der gleichen Thermalwassermenge 1 *ccm* einer Natriumfluoridlösung (0,5 *g* F in 1 *kg* Wasser) zugesetzt wird. Die jetzt verbrauchte Menge Thoriumlösung muß um den Betrag größer sein, der von 1 *ccm* der Natriumfluoridlösung benötigt wird. Die Thoriumnitratlösung [1 *g* $Th(NO_3)_4 . 4\,H_2O$ in 1 *kg* Wasser] wird auf eine Natriumfluoridlösung eingestellt, die 0,5 *g* F in 1 *kg* Wasser enthält.

Mit diesem Verfahren haben Bisanz und Kroupa Werte erhalten, die mit den gewichtsanalytisch gefundenen Zahlen (Bestimmung als CaF_2) sehr gut übereinstimmen. R. Fresenius.

Über den Bromgehalt von Früchten und Gemüsen als Folge der Begasung mit Methylbromid berichtet H. C. Dudley[3]). Ein makroanalytisches Verfahren zur Bestimmung des von vegetabilischen Produkten bei der Begasung aufgenommenen und nachher wieder abgegebenen

[1]) Chem. Ztg. **63**, 689 (1939). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 1741 (1933); vgl. diese Ztschrft. **99**, 301 (1934), hier steht infolge eines Druckfehlers S. 741, es muß aber richtig heißen S. 1741. — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 259 (1939).

Methylbromids erfordert Untersuchungsmengen von 50—100 *g*, die man den Produkten in ihrem ursprünglichen Zustand entnimmt, ohne eine Korrektur für den Wassergehalt anzusetzen. Man bedeckt das zu analysierende Material mit einer alkoholischen 1%igen Kalilauge, die dazu dient, das Methylbromid zu lösen und zu hydrolysieren, wobei sie das flüchtige Bromid in Kaliumbromid überführt. Das so behandelte Muster wird dreimal bei 500° C verascht und zwischen den Veraschungen jedesmal mit heißem Wasser extrahiert. Die Bestimmungen wurden an den verschiedenen pflanzlichen Nahrungsmitteln bis zu 48 Stdn. nach der Methylbromidbegasung ausgeführt. *Reagenzien:* Alkoholische Kalilauge: 10 *g* je Liter 95%igen Alkohols. Verdünnte Schwefelsäure: 2 n bis 6 n. Stammschwefelsäure: 1400 *ccm* Wasser + 650 *ccm* konz. Schwefelsäure. Chromsäurelösung: 1600 *ccm* Wasser + 200 *g* Chromsäureanhydrid und 600 *ccm* konz. Schwefelsäure. Kaliumjodidlösung: 100 *g* Kaliumjodid + 1000 *ccm* Wasser (täglich frisch herzustellen). Natriumthiosulfatlösung: Etwa 0,01 n. Man stellt diese Reagenzien her und läßt sie auf Zimmertemperatur kommen. — *Verfahren:* Man bringt 50 oder 100 *g* des Untersuchungsmaterials in eine Pyrex- oder Porzellanabdampfschale von 10 *cm* Durchmesser, bedeckt es mit etwa 100 *ccm* alkoholischer Kalilauge und läßt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, dampft dann den Alkohol ab und trocknet auf einer schwach geheizten Platte. Dann bringt man die Schale in einen geheizten Muffelofen, erhitzt und hält 2—3 Stdn. bei 500° C. Man extrahiert mit zwei Anteilen von je 50 *ccm* heißen Wassers, filtriert durch ein geeignetes Filter und bewahrt das Filtrat in einem Becherglas von 400 *ccm* auf. Das Filter bringt man in die Schale zurück, trocknet Schale und Inhalt auf einer heißen Platte, bringt die Schale in einen auf 500° C gehaltenen Muffelofen, verascht das Papier und heizt, bis die Kohle zu glühen aufhört, nimmt dann die Schale heraus, läßt abkühlen und extrahiert mit zwei Anteilen von je 50 *ccm* heißen Wassers. Dann filtriert man die Auszüge in das für die ersten Auszüge benutzte Becherglas, gibt das Filter abermals in die Abdampfschale, trocknet und glüht erneut in der Muffel bei 500° C. Zu der Asche der dritten Veraschung gibt man genügend verdünnte Schwefelsäure, so daß ein geringer Schwefelsäureüberschuß bestehen bleibt. Man filtriert dann den Auszug, wäscht zweimal mit kaltem Wasser nach und spült den Trichter in die vereinigten Auszüge aus. Filter und Rückstand legt man dann zur Seite. Die vereinigten Auszüge sollen 300—350 *ccm* betragen und stark alkalische Reaktion zeigen. Um die Basizität zu prüfen, bringt man einen Tropfen auf eine Tüpfelplatte, gibt also keinen Indikator zur Lösung selbst. Ist die Lösung nicht basisch genug, so gibt man ein Körnchen KOH hinzu. Man dampft dann die vereinigten Auszüge auf dem Dampfbad oder auf schwach geheizter Platte zur Trockne ein, wobei man zuletzt vorsichtig das Spritzen vermeiden muß, und gibt zu dem Trockenrückstand 25 *ccm* Stammschwefelsäure, löst den Rückstand so gut wie möglich und spült in eine Waschflasche, indem man die in einer Waschflasche enthaltene Stammschwefelsäure als Nachspülflüssigkeit benutzt. Man gibt dann zu der Mischung 25 *ccm* Chromsäurelösung (so daß das Gesamtvolumen in der Waschflasche 75—80 *ccm* beträgt), gibt in eine zweite Waschflasche

80 *ccm* 10%ige Kaliumjodidlösung und setzt das Ganze derart zusammen, daß ein durch 10%ige Natronlauge und konz. Schwefelsäure gereinigter und getrockneter Luftstrom eine Waschflasche mit der Probelösung und dann eine mit der Kaliumjodidlösung gefüllte zweite Waschflasche durchstreicht. Die nötigen Glasrohrverbindungen sollen alle Glas an Glas stoßen und mit guten Gummischlauchverbindungen verbunden sein; die Waschflasche für die Probe und die Kaliumjodidlösung sollen Sinterglasscheiben zur Feinverteilung des Luftstromes haben, und eine Sinterglasscheibe in einem Kugelrohr soll sich als Tropfenfänger zwischen den beiden letzteren Waschflaschen befinden. Das durch eine Wasserluftpumpe erzeugte Vakuum soll den Luftstrom mit einer Geschwindigkeit von 500—800 *ccm* je Min. durch den Apparat bewegen. Man saugt derart 20 Min. lang und titriert unmittelbar darauf das freigemachte Jod mit der 0,01 n-Thiosulfatlösung unter Verwendung von Stärke als Indikator. Der Verfasser bringt Tabellen über die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse für verschiedene Arbeitsweisen und mit verschiedenen Produkten und schließt mit dem Hinweis, daß gute Ergebnisse nur bei strenger Einhaltung der gegebenen Vorschriften und peinlicher Reinheit der benutzten Apparatur zu erwarten sind. K. Fresenius.

Die Mikrobestimmung der relativen Feuchtigkeit zur Kontrolle osmophiler Hefen in Konditoreiprodukten besprechen A. E. Pouncy und B. C. L. Summers[1]). Gewisse osmophile Hefen vertragen sehr hohe Zuckerkonzentrationen und spielen daher für die Haltbarkeit von Konditoreiwaren eine wichtige Rolle; somit ist die Kontrolle der Zuckerkonzentration sehr wichtig. Da die hierfür benutzten Methoden, z. B. Refraktometerablesungen, versagen, so wählten die Verfasser eine indirekte Messung der Zuckerkonzentration, indem sie die relative Feuchtigkeit der Luft bestimmten, die sich mit dem zu untersuchenden Konditoreiprodukt ins Gleichgewicht gesetzt hatte. Sie arbeiteten dazu folgende „Krystallprobe" aus: Ein Krystall einer normalen Substanz verflüssigt sich, wenn die Atmosphäre, in der er sich befindet, eine relative Feuchtigkeit besitzt, die oberhalb einer gewissen Grenze liegt. Diese Grenzfeuchtigkeit ist diejenige Feuchtigkeit, die von der gesättigten Lösung des in Frage kommenden Krystalls hervorgebracht wird. Die relative Feuchtigkeit über gesättigten Lösungen einer Reihe von Substanzen kann bestimmt werden, und man kann eine Serie von „Indikatorkrystallen" erhalten, die sich bei bestimmten verschiedenen Feuchtigkeiten verflüssigen. Bestimmt man nun, welche Krystalle sich in einer beliebigen Atmosphäre verflüssigen, so kann man ihre Grenzfeuchtigkeit in ganz engen Grenzen bestimmen. — Man verwendet zweckmäßigerweise kleine Krystalle von etwa der Größe eines kleinen Stecknadelkopfes; bringt man einen solchen Krystall auf einen völlig reinen Glas-Objektträger in eine Atmosphäre, die um wenige Prozente feuchter ist als die Grenzfeuchtigkeit für die betreffende Substanz, so wird er sich in wenigen Minuten zu einem kleinen Tropfen verflüssigen. Ist die Feuchtigkeit nahe der Grenze für den betreffenden Krystall, so wird der Krystall im Verlauf einer Stunde unter

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 58, 162 T (1939).

einem schwach vergrößernden Mikroskop ein Aussehen annehmen, das etwa der Ansicht von einem kleinen Inselchen mit einer deutlichen Küste, die durch die Flüssigkeit benetzt ist, entspricht; bei weiterem Verbleiben wird der Krystall gegebenenfalls völlig verflüssigt. Ist aber die Feuchtigkeit der Atmosphäre ein wenig unter der Grenze, so bilden sich kleine Gebiete von Flüssigkeit da, wo der Krystall die Glasfläche des Objektträgers berührt, aber die Flüssigkeit breitet sich nicht aus. Dieser Vorgang ist vielleicht einer Capillarwirkung zuzuschreiben. So ist es möglich, die Feuchtigkeit eines Raumes ganz genau durch Verwendung geeigneter kleiner Krystalle zu bestimmen. Die Verfasser geben folgendes Verfahren an: Ist das Material von fester Beschaffenheit, so bohrt man ein Loch von 5 *mm* Durchmesser in eine etwa 5 *mm* dicke Scheibe der Substanz, legt diese Tafel auf einen völlig reinen Objektträger, legt dann einen kleinen Krystall auf den Boden der Höhlung, so daß er aber nicht die Wandung der Probe berührt, was man mittels eines Paares schmaler starrer Pinzetten leicht bewerkstelligen kann. Es ist auch wichtig, daß der Objektträger völlig rein ist und nicht bei dem Bewegen der Probescheibe befleckt wird; eine zweite Scheibe wird auf die gelochte Scheibe aufgelegt, um die Höhlung luftdicht abzuschließen. Ist das Material sehr trocken, so kann man ein wenig Vaseline anwenden, um die Fuge zwischen Glas und Material luftdicht abzuschließen. Man kann den Träger bei 23° C halten und ein endgültiges Ergebnis innerhalb 1 Stde. erhalten. Zuweilen ist es bequem, den Objektträger umzuwenden und den Boden mit dem schwach vergrößernden Mikroskop zu betrachten, so daß dann die Bildung von etwas Flüssigkeit leicht beobachtet werden kann. Wie oben erwähnt, kann man eine Verflüssigung nicht als eingetreten ansehen, wenn sich nicht ein ausgeprägter Rand von Flüssigkeit um den Krystall gebildet hat. Ist das zu prüfende Produkt von zu weicher Beschaffenheit für diese Behandlungsart, so kann man es auf den Objektträger in Ringform aufstreichen oder durch eine Röhre aufbringen und so Wälle mit kleinen Höhlungen für den Versuchskrystall bilden. In solchen Fällen ist es angezeigt, an jedem Ende des Objektträgers ein kleines Klümpchen plastischen Materials anzubringen, um das Gewicht des oberen Deckglases aufzunehmen, damit die Höhlung verschlossen, der Krystall aber doch nicht zerdrückt wird. Versuche mit dergleichen Material erfordern etwas mehr Zeit als die mit festerem Material. Die Verfasser bringen eine Tafel einer Reihe von Substanzen mit entsprechenden Zahlen für relative Feuchtigkeit bei Temperaturen zwischen 18,5 und 25° C, die im Original einzusehen ist. Für weitere Temperaturbereiche schlagen sie folgende Anordnung vor: Aus Glas gegossene „Conway-Einheiten“[1]) bestehen aus flachen, runden Tellern von etwa 1 *cm* Tiefe mit geschliffenen Glaskanten. Ein niedriger Glaswall teilt den Teller in eine Mittelzone und einen sie umgebenden ringförmigen Graben. Ist der Teller durch eine aufgeschliffene Glasplatte abgeschlossen, so wird der in der zentralen Zone liegende Gegenstand den Dämpfen ausgesetzt sein, die von einer im umlaufenden Ringgraben befindlichen Flüssigkeit abgegeben werden, ohne

[1]) E. J. Conway und A. Byrne, Biochem. Journ. **27**, 419 (1933); vgl. diese Ztschrft. **101**, 237 (1935).

mit der Flüssigkeit selbst in Berührung zu kommen. Man fertigt kleine Glaskapseln an, flach genug, um in die innere Zone eingelegt zu werden, und so flach, daß zwischen der Kapsel und dem Glasdeckel noch ein Spielraum von 2—3 *mm* besteht. Die Ränder der Kapseln werden matt geschliffen, so daß sie wirksam durch dünne Glasplatten während der Wägeoperationen abgeschlossen werden können. — In den ringförmigen Graben einer solchen Conway-Einheit bringt man nun einen Tupfen aus der gesättigten Lösung des zu untersuchenden Salzes und feinen Krystallen des Salzes selbst. Man wägt dann etwa 150 *mg* reiner konz. Schwefelsäure in eine Kapsel genau ein und bringt sie ohne ihren Glasdeckel in die Conway-Einheit, die man dann verschließt und bei 23° C etwa eine Woche lang stehen läßt. Von Zeit zu Zeit wägt man wieder, um festzustellen, ob die Schwefelsäurelösung im Ausgleich mit dem Dampf der gesättigten Salzlösung ist. Tritt keine Gewichtsänderung der Schwefelsäurelösung mehr ein, so ist der Ausgleich vollendet. Dann bestimmt man die Menge der gebrauchten Schwefelsäure wieder durch Titration mit Normallauge. Dies geschieht, um das ursprüngliche Gewicht nachzuprüfen, das möglicherweise einen Fehler wegen des während der Wägungsoperation aus der Luft durch die konz. Schwefelsäure aufgenommenen Wassers einschließen konnte. Aus dem Gewicht der ursprünglich angewendeten reinen Schwefelsäure und dem Gewicht der erhaltenen Lösung kann man die Konzentration der Schwefelsäure errechnen, die den gleichen Dampfdruck hat, wie die gesättigte Salzlösung bei 23° C. (Anmerkung: Im Verlauf dieser Versuche fand man, daß die gesättigten Lösungen eine Neigung zum „Kriechen" über den Trennungswall haben vermöge der wasserentziehenden Wirkung der Schwefelsäure; man kann dies verhindern, indem man die Schwefelsäurekapsel eine kurze Zeit lang offen an der Luft läßt, bis sie etwas Wasserdampf aufgenommen hat, dann erst wägt und in die Conway-Einheit einführt.) — Unter Zugrundelegung der Zahlen für den Dampfdruck der Schwefelsäurelösungen nach Regnault läßt sich eine Kurve zeichnen, die die Beziehungen zwischen Wasserdampfdruck und Schwefelsäurekonzentration bei 23° C zeigt, und von dieser Kurve können die Dampfdrucke jeder der nach obigen Untersuchungen erhaltenen gesättigten Salzlösungen abgelesen und bestimmt werden. Durch Division der Dampfdrucke durch 20,9, den Dampfdruck von reinem Wasser bei 23° C, erhält man die dem untersuchten Salz entsprechende relative Feuchtigkeit. Die Arbeit bringt ausführliches Tabellenmaterial und Beschreibung des Verhaltens hefegeimpfter Proben in völlig gefüllten Probezylindern, bei denen das Herausquellen der Masse als Maß für die in der Zeiteinheit erfolgte Hefewirkung dient. K. Fresenius.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

L. Hänel. K. Fresenius. R. Fresenius.

Mineralöle. Über die Bleicherden und ihre Bewertung in der Mineralölindustrie berichtet E. Erdheim[1]). Nachdem in den letzten

[1]) Petroleum **34**, Nr. 15, 1 (1938).

Jahren eine Vielzahl von Bleicherden in den Handel gekommen ist, entstand das Bedürfnis nach einer leistungsfähigen analytischen Methode zur Untersuchung von deren Aktivität. Die Bewertung der pulverförmigen Bleicherden wird in der Mineralölindustrie meistens so vorgenommen, daß man mit den zu untersuchenden Bleicherden ein Standardöl entfärbt. Die einzelnen Bleicherden werden dazu in der gleichen prozentualen, auf das Öl bezogenen Menge angewendet, wobei man versucht, alle Bleichungen bei möglichst konstanten Bedingungen, also gleicher Rührintensität, Bleichtemperatur und Bleichdauer durchzuführen. Die entfärbten Ölproben werden dann in einem Colorimeter untersucht, und es wird angenommen, daß die Bleicherde, welche das Öl am meisten entfärbt hat, auch tatsächlich die aktivste ist. Diese Untersuchungsmethode wird als „Gleichemengenverfahren" bezeichnet. Eine zweite Möglichkeit zur Untersuchung der Bleicherden besteht darin, daß man mit verschiedenen Prozentsätzen der Erden versucht, ein Produkt von gleicher Farbe herzustellen. Als beste gilt dann die Bleicherde, bei der die geringste Menge notwendig ist, um die vorgeschriebene Farbe zu erreichen. Die Arbeitsweise wird „Gleicheleistungsverfahren" genannt. Beide Methoden halten einer Kritik nicht stand, da es Bleicherden gibt, die bei einem bestimmten Prozentsatz ein Öl in fast gleichem oder in gleichem Maße entfärben, während bei anderen Prozentsätzen zwischen der Wirkungsweise der Bleicherden beträchtliche Unterschiede vorhanden sein können. Außerdem wurde beobachtet, daß eine Bleicherde, die nach dem Gleicheleistungsverfahren sich für ein bestimmtes Öl als beste erwiesen hat, bei anderen Ölen versagt, da die Aktivität einer Bleicherde nicht nur von ihren individuellen Eigenschaften abhängt, sondern auch eine Funktion des verwendeten Öles ist.

Um ein genaues Bild der Qualität einer Bleicherde zu erhalten, muß man die Bleichkurven der untersuchten Bleicherden an einem leichteren und an einem schwereren Öl feststellen. Arbeitet man nur mit einem leichten Öl, so ist der Bleicherde der Vorzug zu geben, welche bei diesem Öl mit der geringsten Zugabe bereits einen großen Bleicheffekt gibt, da anzunehmen ist, daß eine solche Bleicherde auch bei schwereren Ölen eine größere Bleichwirkung entfalten wird als eine solche, welche das leichte Öl beim kleinsten Zusatz nur in geringem Maße bleicht.

Die Prüfungen der Bleichwirkung werden mit einem Apparat durchgeführt, der es ermöglicht, gleichzeitig vier Bleichungen vorzunehmen. Die einzelnen Ölproben befinden sich in Eisenbechern, die durch ein gemeinsames elektrisch geheiztes Ölbad auf gleiche Temperatur erwärmt werden. Die Rührung erfolgt durch vier Propellerrührer mit gleicher Drehzahl, welche durch einen gemeinsamen Elektromotor angetrieben werden. Diese Rührer drehen sich in den Gefäßen knapp über dem Boden, so daß ein gleichmäßiges Rühren gewährleistet und ein Absetzen der Bleicherden verhindert wird.

Nach den Bleichungen werden die Proben durch ein Faltenfilter filtriert und die blanken Öle mit Hilfe eines Lange-Rot-Colorimeters ohne Zwischenschalten eines Farbenfilters im Licht einer matten Glüh-

birne untersucht. Man wählt eine Bleichtemperatur von 95 bis 100°; die Bleichdauer beträgt 30 Min., die Rührgeschwindigkeit 750 Umdrehungen je Minute. Den Bleicherdezusatz steigert man von 0,5 auf 10%.

Die Resultate der Bleichungen werden in ein Diagramm eingetragen, indem man auf der Abszisse die Prozentzahlen der zugesetzten Bleicherden und auf der Ordinate den Prozentsatz der Entfärbung aufträgt.

Der Verfasser untersuchte einige hochaktive Bleicherden verschiedener Herkunft, wobei als Testöle ein Mineralöl von $5/6^0$ E_{50} und ein solches von $20/21^0$ E_{50}, beide rumänischer Herkunft, zur Verwendung gelangten. Die bei Bleicherdegehalten von 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 und 10,0 Gewichtsprozent aufgestellten Bleichkurven ergaben, daß die Bleichwirkung bester rumänischer Bleicherde (Bleicherde SON) derjenigen österreichischer Herkunft (Bleicherde SK SP A) deutlich überlegen ist und deutsche Bleicherde den geringsten Effekt zeigt. Auch den amerikanischen Bleicherden war die rumänische Aktiverde überlegen. L. Hänel.

Viscosität. In einer Arbeit beschreibt L. Reverchon[1]) die serienmäßige Verwendung des Mikroviscosimeters nach P. Woog und J. Givaudon[2]). Die große Empfindlichkeit dieser Methode und der sehr geringe Substanzverbrauch ermöglichen es, laufend die durch Aufnahme von Lösungsmitteln hervorgerufenen Viscositätsänderungen zu verfolgen. Durch Serienmessungen in gewissen Zeitabständen werden die Abhängigkeiten zwischen Viscosität, Art und Menge eines Lösungsmittels in Kurven dargestellt und ausgewertet.

A. Bondi[3]) gibt Beiträge zur Viscosimetrie, indem er das Mikroviscosimeter, das H. Levin[4]) entwickelt hat, beschreibt und seine Anwendungsmöglichkeiten behandelt. Das Gerät besteht aus einer engen Capillare, in die die Flüssigkeit selbsttätig hochgesaugt wird; die Aufstiegsgeschwindigkeit ist der absoluten Zähigkeit der Flüssigkeit direkt proportional. Zur Erleichterung des Ablesens sind auf der Capillare drei Marken angebracht. Da die Oberflächenspannung für alle Mineralöle nahezu gleich ist, kann man durch Messung der Steiggeschwindigkeit von Ölen bekannter Viscosität eine Eichkurve aufnehmen bzw. eine Apparatekonstante ausrechnen. Die Abnahme der Oberflächenspannung der Mineralöle um etwa 2% je 10° bedingt, daß die Eichkurven bzw. Konstanten für jede Meßtemperatur einzeln bestimmt werden müssen. Die Schwierigkeit des Verfahrens besteht darin, daß die Dichte von so kleinen Substanzmengen, die zur Benutzung dieses Apparates zwingen, noch nicht exakt genug bestimmbar ist. Die Anwendungsmöglichkeit des Apparates in der Mineralölchemie besteht hauptsächlich für die Untersuchung der verschiedenen Fraktionen, die bei der chromatographischen Analyse des Erdöls[5]) und bei seiner Verarbeitung[6]) anfallen.

[1]) Nature (Paris) 1938, I, S. 6. — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **95**, 346 (1933). — [3]) Petroleum **34**, Nr. 6, 1 (1938). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **115**, 238 (1938/39). — [5]) H. Suida und H. Pöll, Petroleum **33**, Nr. 10, 1 (1937). — [6]) H. Schindler, Petroleum **33**, Nr. 37, 1 (1937).

In letzter Zeit gewinnt die Bestimmung der Viscositätspolhöhe in der Mineralöluntersuchung an Bedeutung. Es darf aber nicht übersehen werden, daß bis heute noch keine befriedigende Beziehung zwischen Zähigkeit und Temperatur gefunden worden ist und daß nach E. L. Lederer[1]) die Existenz einer endlichen Beziehung zwischen diesen beiden Größen überhaupt sehr unwahrscheinlich ist. Der Viscositätspolhöhe als Mineralölkennziffer liegt der Gedanke zugrunde, daß Öle gleichen Ursprungs die gleiche Polhöhe zeigen. An Hand von Versuchsergebnissen wird jedoch bewiesen, daß diese Voraussetzung nur in den allerseltensten Fällen zutreffend ist. Am allerwenigsten trifft sie für die Rohöle selbst zu, da geringste Mengen Treibstoff das Bild völlig verändern. Selbst getoppte Rohöle zeigen nur in der Größenordnung gleiche Werte der Viscositätspolhöhe wie entsprechend viscose Fraktionen daraus. Infolge dieses unregelmäßigen Ganges der Viscositätspolhöhe mit der Fraktionsfolge von Rohölen sind Rückschlüsse auf die Herkunft unraffinierter Öle nicht gestattet.

Weiterhin wird gezeigt, daß die Größe der Viscositätspolhöhe in keiner direkten Beziehung zu den üblichen Konstitutionselementen steht, sondern eine Funktion der durchschnittlichen Raumerfüllung der einzelnen Flüssigkeitsteilchen ist. Infolgedessen besteht auch keine allgemein gültige Beziehung zwischen der Viscositätspolhöhe oder irgendeiner anderen die Temperaturabhängigkeit der Viscosität kennzeichnenden Zahl und der Dichte bzw. dem Molarvolumen oder der Refraktion.

Unter Bezugnahme auf die Arbeiten von H. Umstätter[2]) und G. Vogelpohl[3]) wird auf den Einfluß, den die Temperaturabhängigkeit der Viscosität auf die Schmierfähigkeit hat, hingewiesen. Dafür wird vom Verfasser ein Zusammenhang zwischen dem Druck-Zähigkeitsverhalten und der Schmierfähigkeit vermutet und später auch von J. N. Vandegrift und E. D. Bradford[4]) bestätigt.

Wegen ihres praktischen Interesses wurde die Additivität der Polhöhen in Schmierölgemischen nachgeprüft. Es ergab sich die Regel, daß die Viscositätspolhöhen von Mineralölgemischen, deren Komponenten solche im Bereich zwischen 1,8 und 4,5 zeigen, aus den Polhöhen der Komponenten mit einer Genauigkeit von $\pm 3\%$ einfach additiv errechnet werden können, sofern es sich nur um Mischungen von Kohlenwasserstoffölen untereinander handelt. Auf Grund theoretischer Erwägungen ist eine solche Additivität kaum zu erwarten. Hingegen ließ sich bei extremen Fällen von Verdünnungen feststellen, daß jede Verdünnung eine merkliche Verminderung der Viscositätspolhöhe hervorruft. Würde nun eine strenge Additivität der Mischungspolhöhen bestehen, so müßte die aus den Verdünnungsviscositäten errechnete Polhöhe des Lösungsmittels einen für alle Mischungen gleichen Wert haben. Im Falle des Benzols wird jedoch gezeigt, daß das Lösungsmittel jeder Ölart gegenüber

[1]) Kolloid-Beih. **34**, 270 (1931). — [2]) Kolloid-Beih. **37**, 287 (1933); **39**, 265 (1934); Petroleum **30**, Nr. 23; Motor **7**, 2 (1934). — [3]) Öl, Kohle, Erdöl, Teer **12**, 943 (1936). — [4]) A. v. Philippovich, VDI.-Ztschrft. **81**, 1467 (1937).

eine verschiedene Viscositätspolhöhe hat. Aus dieser und den vorausgehenden Beobachtungen ergibt sich, daß die Viscositätspolhöhe trotz ihrer physikalischen Undeterminiertheit eine deutliche Funktion des Baues der Schmierölmoleküle ist.

Die Messung der Viscosität von Erdölprodukten und Schmiermitteln unterliegt nach Beobachtungen von J. C. Geniesse[1]) beim Arbeiten nach der A.S.T.M.-Saybolt-Viscositätsmeßmethode[2]) verschiedenen Fehlerquellen, wie z. B. der Abkühlung des unteren Teiles der Capillare, der der Atmosphäre ausgesetzt ist, sowie den Schwierigkeiten, die vorgeschriebenen Capillarenausmaße einzuhalten. Es werden deshalb die Methoden zur Bestimmung der kinematischen Viscosität nach H. Ubbelohde und nach M. R. Fenske genormt. Die Bestimmung der Saybolt-Werte hat nach der A.S.T.M.-Umrechnungstafel, die Interpolation der Viscositätwerte für verschiedene Temperaturen auf dem A.S.T.M.-Viscositätstemperaturblatt zu erfolgen. Zur Berechnung von Reibungsverlusten und Reibungswärmen ist die absolute Viscosität zu benutzen, wobei kinematische Viscosität und Dichte bei der Betriebstemperatur in üblicher Weise berechnet werden können. Da der Viscositätsbereich von Benzin bis Asphalt nur mittels drei verschiedener Saybolt-Viscosimeter zu erfassen ist und da sie der kinematischen nicht proportional ist, eignet sich die Saybolt-Viscosität hierfür nicht. Die Pour-Point-Methode zur Beurteilung des Kälteverhaltens von Schmierölen und die Penetration zur Messung der Konsistenz von Schmierfetten sind von fraglichem Wert und sollten durch der Praxis besser entsprechende Methoden ersetzt werden.

Eine praktische Viscositätstemperaturtafel für flüssige Erdölprodukte hat P. A. Graf[3]) ausgearbeitet. Auf Grund der von L. Ubbelohde[4]) und H. Moore[5]) gegebenen Literatur sowie unter Verwendung der Tabellen zum Vogel-Ossag-Viscosimeter und der A.S.T.M.-Viscositätstemperaturtafeln für flüssige Erdölprodukte[6]) wird eine Viscositätstemperaturtafel entwickelt, die es erlaubt, die Viscosität eines flüssigen Petroleumproduktes bei jeder gewünschten Temperatur festzustellen, wobei entweder von der Engler-Viscosität, den Saybolt-Universalsekunden oder der kinematischen Viscosität in Centistokes und der Temperatur in Celsius- oder Fahrenheitgraden ausgegangen werden kann. Sie umfaßt die Temperaturbereiche von -15^0 bis $+120^0$ C und die Engler-Viscositäten von 1,2—500 sowie die korrespondierenden Bereiche der Saybolt-Universalsekunden und der kinematischen Viscosität. Die Viscosität bei beliebiger Temperatur oder die zugehörige Viscosität zu einer bestimmten Temperatur wird dadurch bestimmt, daß man zwei bekannte Viscositäten auf der zugehörigen

[1]) Americ. Soc. Test. Mater. 1937, S. 47; durch Chem. Zentrbl. 109, II, 4156 (1938). — [2]) C. Winnig, vgl. diese Ztschrft. 93, 38 (1933). — [3]) Petroleum 33, Nr. 21; Motor 10, Nr. 5, 2 (1937). — [4]) Zur Viscosimetrie „Mit einem Anhang: Internationale Tabelle" (1935); vgl. diese Ztschrft. 104, 234 (1936). — [5]) Petroleum, Charts and Tables, London E.C.4. — [6]) A.S.T.M. Viscosity-Temperature-Charts for liquid Petroleum Products, Philadelphia, Pa.

Temperaturlinie vermerkt und durch eine gerade Linie über die Fixpunkte hinaus verbindet. Die Schnittpunkte der Verbindungslinie mit den entsprechenden Temperaturlinien geben dann die gesuchten Viscositäten an. Falls nur eine Viscosität bekannt ist, können Viscositäten bei anderen Temperaturen dann annähernd genau bestimmt werden, wenn mindestens zwei Viscositäten eines anderen Öles, das aus gleichem Rohmaterial hergestellt ist, bekannt sind. In diesem Fall zeichnet man die Viscositätslinie des bekannten Öles ein und legt durch den Viscositätspunkt des zu bestimmenden Öles eine Parallele. L. Hänel.

Brennstoffe. Umfangreiche Untersuchungen über die Stickstoffbestimmung in Brennstoffen haben W. Mantel und W. Schreiber[1]) ausgeführt. Sie führten zu einem Analysenverfahren, das Stickstoffwerte liefert, die mit den nach dem abgeänderten Dumas-Verfahren[2]) und nach der Arbeitsweise von Kjeldahl[3]) ermittelten Stickstoffgehalten weitgehend übereinstimmen. Ein elektrisch geheiztes Quarzrohr von 45—50 *cm* Länge und 20 *mm* Durchmesser dient dazu als Verbrennungsraum. Es wird nach dem Beschicken mit der in einem Verbrennungsschiffchen untergebrachten Einwage über einen Dampfüberhitzer mit dem Dampfentwickler verbunden. Die während der Veraschung aus dem Quarzrohr abziehenden Dämpfe und Verbrennungsgase, einschließlich des Ammoniaks, gelangen zunächst in ein etwas engeres Quarzrohr von 20 *cm* Länge und 12 *mm* Durchmesser. Durch Wasser- und Luftkühlung werden sie dann so weit abgekühlt, daß bei nachfolgendem Durchströmen des dem System angeschlossenen Wasserkühlers keine Überhitzung mehr eintreten kann. Hinter dem Kühler befindet sich eine mit verdünnter Schwefelsäure beschickte Vorlage zur Absorption des Ammoniaks.

Die Ofenwicklung und die Wärmekapazität sind so gewählt, daß der Ofen im Verlauf von höchstens 10 Min. auf Dunkelrotglut gebracht werden kann und daß der auf 1000° erhitzte Ofen beim Durchleiten von stündlich 300 *g* auf 200° überhitzten Wasserdampfes im Quarzrohr eine Verbrennungstemperatur von 850—900° ermöglicht. Einen entscheidenden Einfluß auf die Genauigkeit der Verbrennungsergebnisse hat ein das Verbrennungsschiffchen abdeckender Platinkontakt, der aus einem Platinnetz mit einer Maschenweite von 0,9—1 *mm* in Form eines Nachens gebildet wird.

Für die Analyse gelangen zur Verwendung: Gepulverter Natronkalk pro analysi, Eschka-Mischung aus 1 Teil wasserfreier Soda und 2 Teilen Magnesiumoxyd sowie stickstoffreies Molybdänsäureanhydrid pro analysi; aus 6 Teilen des Natronkalkes, 2 Teilen Eschka-Mischung und 1 Teil Molybdänsäureanhydrid stellt man eine Vorratsmischung her.

Weiterhin sind nötig: n- und 0,1 n-Schwefelsäure, 30%ige und 0,1 n-Natronlauge und ein Mischindikator aus vier Teilen 0,1%iger

[1]) Glückauf 74, 939 (1938). — [2]) J. B. A. Dumas, Ann. Chim. Phys. 2, 198 (1831); L. Dexheimer, diese Ztschrft. 58, 13 (1919). — [3]) Siehe H. Lundin, J. Ellburg und H. Riehm, diese Ztschrft. 102, 161 (1935).

wäßriger Methylenblaulösung und einem Teil wäßriger Methylenrotlösung mit dem Farbumschlag von Violett über Schmutziggrün nach Hellgrün.

Zur Ausführung der Bestimmung wird der zu analysierende feste Brennstoff fein zerkleinert und durch ein Prüfsieb D 1171 Nr. 70 mit 4900 Maschen geschickt. Eine Einwage von 0,5 *g* wird mit 0,8—0,9 *g* der Natronkalk-Eschka-Molybdänsäureanhydridmischung innig vermengt und in ein Verbrennungsschiffchen aus Porzellan oder Platin eingefüllt; obenauf gibt man in dünner Schicht nochmals 0,1 *g* des obigen Gemisches und den Platinkontakt. In das Quarzrohr setzt man vor jedem Versuch zur Vermeidung von Verglasung eine Manschette aus Asbest so ein, daß sie etwa 10 *mm* über den vorderen Ofenrand hinausragt. Das Quarzrohr wird dann auf 200—250° angeheizt, ohne daß vorläufig die Verbindung mit dem auf 200° eingestellten Dampfüberhitzer herbeigeführt ist. Den als Vorlage dienenden Kochkolben, aus dem das Ammoniak später abgetrieben wird, beschickt man mit 25 *ccm* n-Schwefelsäure und etwa 50 *ccm* destilliertem Wasser. Das Schiffchen mit Inhalt und Platinkontakt führt man so weit in das mit Asbestmanschette versehene Quarzrohr ein, daß die das Schiffchen um 20 *mm* überragende Platindrahtspitze fast mit dem Ofenrand abschließt, und verbindet nun das Verbrennungsrohr mit dem Dampfüberhitzer unter gleichzeitigem Weiterheizen des Ofens. Bei der Untersuchung von Koks heizt man den Ofen unter Ausschaltung des Widerstandes so rasch auf, daß die Temperatur im Quarzrohr nach 5—10 Min. 750—800° beträgt. Bei der Verbrennung von Kohlen wird der auf 200—250° erhitzte Ofen so lange nicht weiter aufgeheizt, bis die Teerperiode durchlaufen ist. Je nach dem Ofengang ist eine Veraschung in 1—$1^1/_2$ Stdn. durchführbar; ihr Ende ist am Aufhören der Gasentwicklung in der Vorlage zu erkennen. Diesen Vorlagekolben beschickt man dann mit etwa 20 *ccm* einer 30%igen Natronlauge sowie zwei Glasperlen, destilliert das Ammoniak in eine weitere Vorlage, die 20 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure enthält, über und titriert mit 0,1 n-Natronlauge unter Verwendung des Mischindikators zurück. Für jede Versuchsreihe wird ein Blindversuch ausgeführt. Je nach der Beschaffenheit der Apparatur ist dabei mit dem Verbrauch von 0,15 bis 0,20 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure zu rechnen, der bei der Auswertung der Analysen zu berücksichtigen ist.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Harzstoffe in Crackbrennstoffen, die von R. S. Mindlin[1]) angegeben wird, beruht auf der beobachteten Proportionalität zwischen den Ergebnissen der gewichtsanalytischen Bestimmung und dem Kreisumfang sowie der Farbtiefe des Rückstandes, den eine Benzinprobe bei der Verbrennung auf einem Uhrglas zurückläßt.

Die Bestimmung des Gehaltes an Phenolen und Säuren in den Abwässern der pyrogenetischen Zerlegung von Brennstoffen ist Gegenstand einer Untersuchung von M. I. Lapschin und

[1]) Petrol.-Ind. (russ.) 1937, Nr. 4/5. S. 79; durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1710 (1937).

S. W. Nikolajewa[1]). Diese Forscher treiben aus den zu untersuchenden Schwefelwasserstoffproben die Summe von Phenolen und Fettsäuren mit Wasserdampf ab und bestimmen den Phenolgehalt des in mehreren Fraktionen aufgefangenen Kondensates titrimetrisch. Dazu wird in einer Probe die Gesamtmenge an Phenol und Säure durch konduktometrische Titration mit Lauge bestimmt und in einer zweiten Probe der Säuregehalt durch Titration mit Ammoniak ermittelt. Aus der Differenz der beiden Titrationen ergibt sich der Phenolgehalt. Die in den einzelnen Fraktionen des Wasserdampfdestillats gefundenen Phenolmengen werden in Abhängigkeit von dem abgetriebenen Destillationsvolumen graphisch aufgetragen, so daß sich ein genauer Destillationsverlauf festhalten läßt. Durch diese Methodik gelingt es, bei der Phenolbestimmung den maximal in Erscheinung tretenden Fehler festzustellen; weiterhin läßt sich der wahre Phenolgehalt durch Extrapolation ermitteln. Für die technischen Anlagen zur Phenolentfernung kann man an Hand der Diagramme auch die erforderlichen Mengen Wasserdampf im voraus berechnen.

L. Hänel.

Futtermittel. Zur Bestimmung der Carotinoide in Futtermitteln veröffentlichen L. O. Buxton und B. A. Dombrow[2]) eine neue Arbeitsweise. Sie bedienen sich dabei des gereinigten technischen Heptans, dem sie die Verunreinigungen an ungesättigten Kohlenwasserstoffen u. a. durch sorgfältiges Verrühren mit konz. Schwefelsäure (D 1,83), Entfernen der überschüssigen Schwefelsäure und der gebildeten Mineralsulfonate, Absättigen der Restsäure mit Ätznatron, Trocknen mit Calciumchlorid und Sammeln der Fraktion zwischen 94 und 98° C entziehen. Zur Bestimmung wägt man z. B. etwa 5 *g* wasserfreies Luzernemehl in einen 250 *ccm*-Meßkolben genau ab, gibt 75 *ccm* alkoholischer 10%iger Kalilauge zu und erhitzt auf heißer Platte oder im Dampfbad 30 Min. lang. Gelegentlich schwenkt man um, zur Erleichterung des Siedens, kühlt dann den Inhalt ab, gibt 100 *ccm* gereinigtes technisches Heptan zu, schüttelt sorgfältig, läßt das schwebende Material sich absetzen und gießt den flüssigen Teil in einen 500 *ccm* fassenden Scheidetrichter ab. Den Rückstand zieht man nochmals mit 50 *ccm*-Anteilen von Heptan so lange weiter aus, bis die entstehende Flüssigkeit farblos ist (drei Auszüge sind gewöhnlich ausreichend). Man vereinigt die Heptanauszüge und wäscht sie frei von Chlorophyllen, Flavonen, Alkali und Xanthophyllen, indem man sorgfältig mit 90%igem Methanol schüttelt (5 Waschungen sind gewöhnlich ausreichend), und wäscht den ersten Methanolanteil mit 50 *ccm* Heptan. Man prüft den letzten Waschanteil auf freies Alkali, indem man einige Kubikzentimeter mit Phenolphthalein versetzt, destilliert dann den Heptananteil auf ein kleines Volumen im Vakuum im Stickstoffstrom ab, füllt die konz. Carotinlösung mit Heptan zu 50 *ccm* auf und prüft sie im Spektrophotometer. Die Absorptionsintensität bei 4500 Å wird durch Errechnung des Mittels aus mehreren Ablesungen bestimmt. Für eine

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 1455 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 4341 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 262 (1938).

1%ige Lösung kann man den Carotingehalt nach folgender Formel errechnen: $(S \times \frac{F}{R} \times C) = \gamma$ Carotin, wobei S der Schirmfaktor, F der Umrechnungsfaktor für reines β-Carotin in Heptan, R die Ablesung in Kubikzentimetern und C die Konzentration bedeutet. Die Ergebnisse können auch als γ-Carotin je Gramm Luzernemehl ausgedrückt werden. — Die Ergebnisse wurden mit denen nach der Methode von Guilbert, wie sie von W. J. Peterson, J. S. Hughes und H. F. Freeman[1]) abgeändert wurde, verglichen, wobei befriedigende Übereinstimmung gefunden wurde. Über Einzelheiten der Methode gibt das Original Auskunft.

Zur Carotinbestimmung in Silage geben D. M. Hegsted, J. W. Porter und W. H. Peterson[2]) folgende verbesserte Methode an: Ein Muster von 500—1000 *g* der frischen Silage wird sorgfältig gemischt und gemahlen. Man wägt 25 *g* in einen Kolben und gibt sofort 200 *ccm* Alkohol zu, kocht 40 Min. am Rückflußkühler und gießt die Alkohollösung ab. Den Rückstand kocht man abermals mit weiteren 200 *ccm* Alkohol und gießt wiederum ab. Zu den vereinigten Alkoholauszügen gibt man 40 *ccm* alkoholische 20%ige Kalilauge, schüttelt um und läßt über Nacht absitzen. Ein anderes Verfahren der alkoholischen Extraktion ist das Kochen mit alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler; die Bestimmung kann dann unmittelbar ausgeführt werden. In beiden Fällen muß das Gesamtvolumen der Alkoholauszüge gemessen werden, um eine Grundlage zur Errechnung des Carotingehaltes zu bekommen. Um etwaiges durch den Alkohol nicht extrahiertes Carotin auszuziehen, gibt man 80 *ccm* Skellysolve-Benzin vom Siedepunkt 65—75° C zu dem Rückstand und erwärmt eben bis zum Siedepunkt, worauf man den Kolben zum Abkühlen beiseite stellt. Man nimmt dann gleichen Silagemengen entsprechende Anteile sowohl vom Skellysolveauszug als auch von den Alkoholauszügen, bringt gewöhnlich 5 *ccm* des Skellysolveauszuges in einen Scheidetrichter mit 2 *ccm* alkoholischer 20%iger Kalilauge zusammen, gibt dann 25 *ccm* vom alkoholischen Auszug hinzu, dazu 15 *ccm* Skellysolve-Benzin und 7 oder 8 *ccm* Wasser und schüttelt die Mischung sorgfältig durch. Haben sich dann die beiden Schichten völlig getrennt, so zieht man die alkoholische Lösung ab und extrahiert sie abermals mit zwei weiteren Anteilen von je 15 *ccm* Skellysolve-Benzin. Drei Auszüge genügen, um alles Carotin herauszulösen, obgleich das Skellysolve-Benzin noch gelb von den Xanthophyllen ist. Die vereinigten Benzinauszüge werden in einem Scheidetrichter mit vier Anteilen von je 15 *ccm* Wasser alkalifrei gewaschen, dann werden die Nichtcarotinfarbstoffe entfernt, indem man die Benzinlösung mit vier Anteilen von je 10 *ccm* Diacetonlösung (bestehend aus 100 Raumteilen acetonfreien Diacetons und sechs Raumteilen Wasser extrahiert; man schüttelt kräftig nach jedem Zusatz von Diacetonlösung um, zieht nach jedesmaliger völliger Trennung der Schichten die untere Schicht ab und entfernt sie, wäscht darauf die Carotinlösung zweimal mit Wasser, um das Diaceton zu

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **118**, 233 (1939/40). — [2]) Ind. Eng. Analytical Edition **11**, 256 (1939).

entfernen, füllt zu 50 *ccm* auf und liest am Spektrophotometer ab. Die Methode ist der bisherigen (Extraktion mit 90%igem Methanol oder 85%igem Äthanol) überlegen, was durch die Bestimmung des wirklichen Carotins auf chromatographischer Grundlage erwiesen wurde.

Ein neues Verfahren zur Ermittlung des Weideertrages beschreibt A. Kienle[1]). Das Wesentliche ist die Konstruktion eines geeigneten Kotbeutels, der gestattet, verlustlos den unverdauten Teil der aufgenommenen Nahrung eines Weidetieres aufzufangen. Nach ausführlicher Beschreibung früherer Versuche schlägt der Verfasser vor, in Kot und Futter eines Weidetieres den Gehalt an pepsinsalzsäureunlöslichem Stickstoff festzustellen und daraus die aufgenommene Futtermenge nach G. Kühn[2]) und Mitarbeitern sowie nach A. Morgen[3]) zu errechnen. Nach einigen Fehlschlägen bei Herstellung des zu diesem Zweck vorzubereitenden Analysenmaterials erkannte man, daß die Ergebnisse ganz wesentlich von dem Feinheitsgrad abhängen, in den man das Untersuchungsmaterial versetzt, und es wurden erst konstante und vergleichbare Ergebnisse erhalten, als man das Material in der Reibschale mit feinem Quarzsand zerrieb. Dabei zeigte sich allerdings, daß die so ermittelten Mengen im Kot wesentlich niedriger waren als im Futter, z. B. bei einem Versuch 74,3% der im Futter enthaltenen Menge. Da jedoch diese Differenz bei Tieren derselben Art und bei einheitlichem Futter immer gleich hoch zu sein scheinen, so läßt sich nach Ermittlung dieser gleichbleibenden Abweichung mit Hilfe der Feststellung der pepsinsalzsäureunlöslichen Stickstoffmenge in Futter und Kot die Errechnung der aufgenommenen Futtermenge mit guter Übereinstimmung durchführen. — Ausführliche Einzelheiten und Literaturverzeichnis sind im Original einzusehen.

Eine Schnellmethode zur Wasserbestimmung in Gras, Heu und anderen pflanzlichen Produkten teilt J. Featherstone[4]) mit. Die fein zerkleinerten Produkte versetzt man in einem einfachen Thermostaten mit Schwefelsäure. Die gemessene Temperaturerhöhung steigt linear mit dem Wassergehalt der Substanz. Die neue Methode liefert Werte mit einer Fehlergrenze von 1—2%.

Die Bestimmung des Benzingehaltes in den Extraktionsrückständen der Ölfabrikation führt F. Tanassijenko[5]) durch Anwendung der Wasserdampfdestillation und Sammeln des Kondensates in einer Mikrobürette (4 *mm* Durchmesser mit einer Teilung bis $^1/_{100}$ *ccm*) aus. Nach seiner Methode lassen sich noch 0,0014% Benzin im Schrot bestimmen. Bei der praktischen Anwendung der Methode zeigt es sich, daß das Schrot, z. B. Korianderschrot, stets Benzin enthält (sogar bis zu 0,4%), obgleich dies weder durch Geruch noch durch Geschmack zum Ausdruck kommt. Daher kann das Material als Viehfutter verwendet werden. K. Fresenius.

[1]) Ztschrft. f. Tierernährung u. Futtermittelkunde **2**, 239 (1939). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **36**, 729 (1897). — [3]) A. Morgen, C. Beger und F. Westhauser, Landw.-Vers.-St. **85**, 1 (1914). — [4]) Agric. Progr. **15**, 194 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2328 (1939). — [5]) Oel und Fett-Ind. (russ.) **14**, Nr. 3, 20 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110** I, 1887 (1939).

Pflanzenchemie. Über eine neue Methode zur raschen Erkennung der Weizensorten berichtet J. Voss[1]):

Praktische Möglichkeiten sind a) Bestimmung der morphologischen Eigenschaften des Korns oder der Keimpflanze, wodurch nur eine Gruppierung, keine eindeutige Bestimmung erreicht wird. b) Bestimmung der physiologischen Eigenschaften durch Phenolfärbung; Monophenoloxydasen bewirken eine verschiedene Färbung nach Zugabe von Phenol, so daß man drei Gruppen, nämlich von hellbrauner, dunkelbrauner und gemischtbrauner Färbung unterscheiden kann, ziemlich unabhängig von der Herkunft. c) Bestimmung der Carotinoide: Der Gehalt ist sortentypisch verschieden. Man extrahiert die Carotinoide mit Gasolin und kann nach 2 Stdn. feststellen, ob der Auszug stark-, schwach- oder mittelgelb ist. — Fluorescenzmethoden verliefen bei Weizensorten negativ. Die obengenannten Methoden a, b und c ermöglichen wohl die Unterscheidung von zwei Sorten, aber die Frage nach der Sortenzugehörigkeit eines beliebigen Weizens kann nicht mit Bestimmtheit beantwortet werden.

Die Phenolfärbung als Mittel zur Sortenunterscheidung bei Hafer bespricht A. Popoff[2]). Nach eingehendem Überblick über frühere Arbeiten und nach ausführlicher Schilderung von Vorversuchen bezüglich der Konzentration der Phenollösung, der Auswahl der geeigneten Teile der Haferrispe und der Dauer der Einwirkung der Phenollösung schlägt er folgendes Verfahren vor: Man entnimmt dem mittleren Teil reifer Rispen 30 gesunde reine Spelzen, legt sie in Petrischalen auf Filtrierpapier und befeuchtet sie mit 40 *ccm* 1%iger Phenollösung, behandelt 3 Tage lang bei Zimmertemperatur in einem Schrank, in dem entsprechende Luftfeuchtigkeit aufrecht erhalten werden muß, und beurteilt dann die erhaltene Farbintensität. Die Arbeit bringt ausführliche Tabellen verschiedener Hafersorten und teilt nach den erhaltenen Farbintensitäten in fünf Hauptgruppen ein, in die dann die einzelnen Sorten einzugliedern sind. Dabei stellt sich heraus, daß auch Zwischenstufen beobachtet werden; dazu gehören Sorten, die dadurch charakterisiert sind, daß sich nur die Spitze oder nur die Basis, oder Spitze und Basis, aber nicht der Mittelteil färbt, so daß man jede der obenerwähnten Gruppen noch in je drei Untergruppen einteilen könnte. Es wird weiter darauf hingewiesen, daß auch die natürliche Kornfarbe des Ausgangsmaterials bei solchen Farbintensitätsschätzungen zu beachten ist und daß Anbaubedingungen, Boden, meteorologische Bedingungen zu berücksichtigen sind. — Der Verfasser kommt zu dem Schluß, daß für Haferspelzen nur dann ein Untersuchungsergebnis nach der Phenolmethode Sicherheit gewähren kann, wenn sich die Untersuchungen auf ganze Rispen beziehen, und die anderen Merkmale der Pflanze nicht genügen, um die Sorten voneinander zu unterscheiden. — Die Versuche wurden endlich auf die Halme ausgedehnt, und dabei wurde nach der Methode von J. Voss[3]) verfahren: Man verwendet von jeder Sorte 30 Halmstücke, je 3 *cm* lang und unmittelbar von der untersten Etage der Rispe genommen, und zwar

[1]) Angew. Chem. **52**, 347 (1939). — [2]) Angew. Botanik **21**, 69 (1939). — [3]) Angew. Botanik **18**, 189 (1936).

nur die Haupthalme von sehr gut gereiften Pflanzen, setzt die einzelnen Sortenproben in einzelnen Zylindergläsern an und begießt mit 20 *ccm* 1%iger Phenollösung, nimmt die Proben nach 6tägiger Behandlung aus den Probegläsern und legt sie auf Filtrierpapier. Da außer dem Halm sich die Phenollösung selbst färbt, so erstreckt sich die Beurteilung auch auf die letztere. Auch hier lassen sich vier Gruppen leicht unterscheiden: a) dunkelbraune, fast schwarze, b) braune, c) ungefärbte oder fast ungefärbte, d) gemischt gefärbte Halme. Auch hier wurden Zwischenstufen beobachtet, z. B. schwache und starke Halmfärbung in einer Probe. Man teilt in solchen Fällen die Probe jener Gruppe zu, die der Färbung der größeren Anzahl der Halme entspricht, bei Gleichheit wird eine Mittelstellung angenommen. — Auch die Färbungsstufen der Phenollösung, die sehr stark ausgeprägt waren, wurden in vier Gruppen eingeteilt: a) dunkelbraun bis schwarz, b) braun, c) hellbraun, d) fast ungefärbt. Gewöhnlich war die Intensität der Färbung der Phenollösung gleich der zugehörigen Halmfärbung, doch kamen auch Ausnahmen vor, bei denen sich nur die Phenollösung stark färbte, während die Halme fast farblos blieben und umgekehrt. Auch diese Erscheinungen können zur Sortenunterscheidung herangezogen werden. Der Verfasser kommt zu dem Schluß, daß die Halmfärbung mit nicht geringerem Erfolg als die Spelzenfärbung zur Sortenunterscheidung beim Hafer herangezogen werden kann, wenn auch ein Zusammenhang zwischen der Spelzen- und der Halmfärbung als Kennzeichen für sortensystematische Zwecke noch nicht nachgewiesen werden konnte.

Über Blütenfarbstoffe von Potentilla tormentilla schreiben Leopold Schmid und Annemarie Polaczek-Wittek[1]):

Die Verfasser extrahierten 5 *g* lufttrockne, von Kelchen und Staubgefäßen befreite Kronblätter erschöpfend mit Petroläther (Auszug I) und entzogen dann den noch stark gelbgefärbten Blättern den restlichen Farbstoff (Auszug II) mit Methanol. Die weitere Verarbeitung der Carotinoide erfolgte im Stickstoffstrom. Petrolätherauszug I (200 *ccm*) wurde dann mit 200 *ccm* 5%iger alkoholischer Kalilauge 48 Stdn. lang bei Raumtemperatur verseift, dann durch Verdünnen des Alkohols mit Wasser auf 50% entmischt und dadurch in einen nicht sauren Anteil und eine Säurefraktion III zerlegt. — Der nichtsaure Petrolätherauszug ließ sich durch 90%iges Methanol entmischen, die Epiphase wurde mit Benzol-Benzinlösung auf aktiviertem Aluminiumoxyd und die Hypophase aus den gleichen Lösungsmitteln auf Calciumcarbonat chromatographiert. Die Bestimmung der optischen Schwerpunkte in Benzin und die Analysen deuteten auf β-Carotin bzw. Lutein. In ähnlicher Weise wurde der Methanolauszug II durch Einengen, Versetzen mit Wasser, erschöpfendes Ausschütteln mit Petroläther behandelt, die wäßrig-methanolische „Lösung IV" kam zur Untersuchung auf Flavone, die Petrolätherlösung (250 *ccm*) wurde 48 Stdn. bei Raumtemperatur mit 5%iger alkoholischer Kalilauge verseift, mit 250 *ccm* Wasser versetzt und mit Petroläther in einen sauren Anteil V und einen nichtsauren Anteil zerlegt. Letzterer

[1]) Mikrochemie **27**, 42 (1939).

ließ sich durch 90%iges Methanol wieder in eine Epi- und eine Hypophase zerlegen; in diesen wurden wie oben aus der Bestimmung optischer Schwerpunkte in Benzin bzw. Schwefelkohlenstoff Flavoxanthin und Zeaxanthin nachgewiesen und durch Farbreaktionen mit 25%iger Salzsäure und Eisessig bestätigt. Bei der Behandlung von Lösung V durch Ansäuern mit 2 n-Salzsäure und Ausschütteln mit Petroläther wurde eine gelb gefärbte Petrolätherlösung erhalten, deren Eindampfungsrückstand mit konz. Schwefelsäure eine dunkelblaue Färbung zeigte, die bald olivgrün wurde. Aus den Absorptionsbanden, die in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzin gemessen wurden, waren keine sicheren Schlüsse zu ziehen. — Lösung III wurde angesäuert und mit Petroläther ausgeschüttelt; der nur schwach gefärbte Abdampfungsrückstand des Petrolätherauszugs wurde mit „V" vereinigt und destilliert. Zwischen 150 und 160° C Badtemperatur und bei 0,15 *mm* Druck gingen 0,15 *g* eines wachsartig erstarrenden Öles über; nach Methylierung mit Diazomethan destillierten zwischen 120 und 150° C bei 0,2 *mm* 0,13 *g* eines nur teilweise erstarrenden Öles über, das beim Bromieren der Zusammensetzung von 0,07 *g* Ölsäureester bzw. 0,06 *g* Ölsäure entsprach. Vom Bromadditionsprodukt ließ sich bei 128—135° C bei 0,45 *mm* eine gesättigte Esterfraktion abtrennen, deren Analysenergebnis der Formel $C_{15}H_{30}O_2$ entsprach. — Flavone: „IV" wurde im Vakuum schonend zur Sirupdicke eingeengt, mit gesättigter Kochsalzlösung auf etwa 70 *ccm* aufgefüllt und mit Äther im Extraktionsapparat ausgezogen; der Ätherrückstand wurde in 8%iger Schwefelsäure 7 Stdn. lang auf dem Wasserbad erhitzt: Dabei anfallende gelbe Krystalle sublimierten zwischen 250 und 280° C bei 0,15 *mm*; sie setzten sich bei zweistündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat zu einem weißen Acetylprodukt um. Die Natriumchloridlösung wurde mit Wasser verdünnt, durch Salzsäurezusatz auf 15%ige Säure gebracht, zur Verseifung einige Tage stehen gelassen und im Extraktionsapparat mit Äther erschöpfend ausgezogen. Der mit eiskaltem Methanol gewaschene Ätherrückstand sublimiert bei 320—330° C bei 0,14 *mm*. Beim Vakuumschmelzpunkt ist ab 360° C die erste Veränderung zu beobachten; die Substanz verkohlt dann allmählich, ohne daß ein deutlicher Zersetzungspunkt angegeben werden kann. Eine Mikroverbrennung lieferte ein Produkt mit 55,65% C und 2,25% H.

Zur Methodik der Wuchsstoffbestimmung (II. Die Extraktion von Pflanzenmaterial) berichtet H. Linser[1]). Er vergleicht verschiedene Extraktionsverfahren und -mittel und empfiehlt und beschreibt folgende Methode: 15—80 *g* frischen Pflanzenmaterials treibt man durch eine „Rohkostmaschine Rocosa des Alexanderwerks" und übergießt sie sofort mit 100—250 *ccm* 96%igen Alkohols, läßt 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, saugt den Alkohol ab, kocht die Rückstände mit frischem Alkohol ½ Stde. lang am Rückflußkühler und dampft die vereinigten alkoholischen Lösungen auf dem kochenden Wasserbad ein. Daß die Extraktion eine vollständige war, zeigt die Chlorophyllfreiheit des extrahierten Materials; wenn nötig, wiederholt man die Extraktion mit

[1]) Planta **29**, 392 (1939).

frischem Alkohol nochmals. Man wägt die Abdampfungsrückstände, verreibt mit Wollfett und, wenn nötig, mit etwas Wasser, so daß die entstehende Paste zusammen mit dem Rückstand insgesamt $^1/_{10}$ der zur Extraktion verwendeten Frischsubstanz beträgt. Aus diesen, mit $^1/_1$ bezeichneten Pasten stellt man jeweils Verdünnungen $^1/_{10}$ bis $^1/_{1000}$ her, die dann durch Bestimmung des Längenzuwachses und des Krümmungswinkels α an Pflanzenkeimlingen auf ihren Wuchsstoffwert geprüft werden. — Ausführliches darüber im Original.

Den Einfluß der Citronensäure auf die colorimetrische Bestimmung von anorganischem Phosphat und ihre Bedeutung bei Phosphataseversuchen untersucht E. Lundsteen[1]).

Bei Forschungen an Phosphormonoesterasen, die Aktivität bei schwach saurer Reaktion zeigen, wurde bei Anwendung von S.P.L. Sørensens Citratpufferlösung gefunden, daß ein scheinbares Minimum der p_H-Aktivitätskurve um 5 bestand, während die Aktivität um p_H 4 und p_H 6 vergleichsweise größer zu sein schien. Ähnliche Zustände fanden E. Bamann und W. Salzer[2]), die mit Gewebephosphatase Optima von um sowohl p_H 4, als auch p_H 6 bei Anwendung von Sørensens Citratpuffer fanden, und dies kann den Gedanken anregen, daß hier zwei verschiedene Enzyme anwesend sind. Wendet man einen Essigsäure-Acetatpuffer an, so findet man die p_H-Aktivität bei einem Optimum von 5—6 und beobachtet kein Minimum. — Die Ursache dieser scheinbaren Abweichung der Aktivität beim Gebrauch dieser zwei Puffer wird klar aus den oben beschriebenen Versuchen. In diesem Zusammenhang ist es interessant zu beachten, daß E. Bamann und W. Salzer (a. a. O.) die doppelt gegipfelte Kurve nur fanden, wenn sie Sørensens Citratpuffer benutzten, der bekanntlich wechselnde Mengen Citrat für die verschiedenen p_H-Werte enthält, höchstens um p_H 4,96. Benutzt man aber unveränderliche Mengen von Citrat, so finden diese Verfasser eine normale Enzymaktivitätskurve mit einem Optimum von p_H 5—6. — Um das anorganische Phosphat zu bestimmen, wandte man eine Methode an, die früher von E. Lundsteen und E. Vermehren[3]) beschrieben worden ist: nach der Fällung der Proteinsubstanzen mittels 10%iger Trichloressigsäure und nachfolgendem Zentrifugieren mischt man 4 Teile der obenaufschwimmenden Flüssigkeit mit 1 Teil „Schwefelsäure-Molybdatlösung" (45 *ccm* 10 n-Schwefelsäure + 50 *ccm* 7,5%ige Ammoniummolybdatlösung + 105 *ccm* Wasser) und 1 Teil „Amidollösung" [0,3 *g* Amidol (Agfa) + 3 *g* Natriumsulfit + 100 *ccm* Wasser]. Dadurch entsteht, wie gewöhnlich, eine Blaufärbung, deren Intensität dann mittels eines Pulfrich-Stufenphotometers bestimmt wird. Für die Versuche werden 2 *ccm* Phosphatlösung (Lösung von 10%iger Trichloressigsäure, die 5 *mg* Phosphor in je 100 *ccm* enthält) mit 2 *ccm* verschiedener Puffermischungen versetzt, dann wird 1 *ccm* „Schwefelsäure-Molybdatlösung" und 1 *ccm* Amidollösung zugegeben und die Intensität der so hervorgebrachten Färbung nach Verlauf von 1, 21 und 46 Stdn. bestimmt. Wie aus einer dem Original beigegebenen Tafel zu ersehen ist, erhält man praktisch gleiche Farbinten-

[1]) Enzymologia **5**, 383 (1939). — [2]) Biochem. Ztschrft. **286**, 143, 147 (1936). — [3]) Enzymologia **1**, 233 (1936); Compt. rend. Lab. Carlsberg **21**, 147 (1936).

sität mit Wasser wie mit Essigsäure-Acetatpuffer, woraus hervorgeht, daß die Essigsäure keinen Einfluß auf die Farbe hat. (Die Färbung war schon nach 10 Min. von der gleichen Intensität wie nach 1 Stde.) Hingegen war die Färbung viel blasser bei Anwesenheit von Citrat und am blassesten, wenn die Citratkonzentration am höchsten war. Der Schluß aus diesen Forschungen ist der, daß Sørensens Citratpuffer nicht zu Phosphatase-versuchen mit Glycerophosphaten als Grundlage verwendbar ist, wenn die Menge des freigewordenen Phosphates zu bestimmen ist; jedoch kann das Citrat sehr wohl Verwendung finden, wenn man Phenylphosphat benutzt und die Menge des freigewordenen Phenols bestimmt. Das Citrat hat keine Einwirkung auf den Prozeß der Enzymwirkung selbst. — Um Fehler von schon beschriebener Art zu vermeiden, benutzt man allgemein eine Mischung von gleichen Teilen der Grundlage und der oben erwähnten Phosphatlösung in 10%iger Trichloressigsäure als Kontroll-Phosphorlösung bei der Phosphatasebestimmung. Im Zusammenhang damit macht der Verfasser auf neuere Beobachtungen von S. Thannhauser, M. Reichel und J. Grattan[1]) aufmerksam, daß Ascorbinsäure die Bildung der Färbung fördert.

Einen Nachweis von Mangan in Pflanzen bespricht A. V. Iyengar[2]). 10 *g* der absolut trockenen, feingemahlenen Pflanzenteile mischt man mit konz. Schwefelsäure durch, läßt bis zur Verkohlung stehen, verbrennt dann auf kleiner Flamme und verascht schließlich auf starker Flamme, durchfeuchtet die Asche mit verdünnter 4%iger Schwefelsäure, verdampft fast bis zur Trockne und zieht mit verdünnter Salpetersäure aus. Im Filtrat oxydiert man das Mangan mit Bleisuperoxyd und bestimmt das gebildete Kaliumpermanganat. Einzelheiten im Original.

Über die Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Pflanzenstoffen durch Mikroanalyse veröffentlicht I. Reifer[3]) eine Vorschrift. 20—50 *mg* der getrockneten Substanz kocht man im Mikro-Kjeldahlkolben mit 10 *ccm* Phosphormolybdänsäure (1 *g* Phosphormolybdänsäure in 50 *ccm* Wasser gelöst, mit 1 *ccm* 27%iger Natronlauge ammoniakfrei gekocht und nach Zusatz von 40 *ccm* konz. Schwefelsäure und 5 *ccm* konz. Phosphorsäure auf 100 *ccm* verdünnt), erhitzt bis zur völligen Klärung der Lösung und füllt nach dem Abkühlen auf 100 *ccm* auf. 5 *ccm* davon neutralisiert man mit 27%iger Natronlauge unter Verwendung von Methylrot + Methylblau und versetzt mit 5 *ccm* Pufferlösung. Zur Herstellung der Pufferlösung löst man 84,5 *g* Borsäure und 15 *g* Natriumhydroxyd auf 1 *l*, ferner 20 *g* Kaliumbromid und 2,5 *g* Brom auf 1 *l*; 25 *ccm* der Boratlösung und 10 *ccm* der Bromlösung verdünnt man auf 50 *ccm* und gibt nach 2 Min. einige Krystalle Kaliumjodid hinzu, säuert mit 5 n-Salzsäure an und titriert mit 0,01 n-Natriumthiosulfatlösung. — Blindversuche sind erforderlich.

Über Stickstoffbestimmung in nitrathaltigen Pflanzen haben E. Rauterberg und E. Knippenberg[4]) gearbeitet. Sie verweisen

[1]) Biochem. Journ. **32**, 1163 (1938). — [2]) Indian Journ. Agric. Sci. 8, 819 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 1727 (1939). — [3]) New Zealand Journ. Sci. Technol. Sect. B **20**, 66; durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 3598 (1939). — [4]) Bodenkunde u. Pflanzenernährung **13**, 194 (1939).

auf frühere Arbeiten[1]), prüfen und kritisieren Verfahren anderer Forscher uud geben auf Grund angestellter Vorversuche folgende Vorschrift zur Bestimmung von organisch gebundenem Stickstoff in nitrathaltiger Pflanzensubstanz, in der Nitratstickstoff und organisch gebundener Stickstoff (einschließlich Ammoniakstickstoff) getrennt bestimmt werden. Während man den Nitratstickstoff als Nitroxylenol colorimetrisch bestimmt, werden zur Bestimmung des organisch gebundenen Stickstoffs die Nitrate mit Ferrochlorid in salzsaurer Lösung reduziert und das dabei entwickelte Stickoxyd durch Erwärmen ausgetrieben. Eine Probemenge, die etwa 2 *g* Trockensubstanz entspricht, wägt man in einen 100 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben ein und erhitzt mit etwa 70 *ccm* Wasser ½ Stde. lang auf dem siedenden Wasserbad, gibt nach dem Abkühlen 25 *ccm* 5%ige Essigsäure hinzu, läßt über Nacht stehen, filtriert am nächsten Tag durch ein gewöhnliches Faltenfilter in ein Becherglas und wäscht den Rückstand auf dem Filter einige Male mit 1%iger Essigsäure aus. Man dampft das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne ein und nimmt in 5—10 *ccm* Wasser auf, wobei man darauf achtet, daß sich der Eindampfrückstand völlig vom Boden des Glases ablöst. Man sättigt darauf die Aufschlämmung mit (etwa 5 *g*) gepulvertem EisenII-chlorid und setzt 20 *ccm* konz. Salzsäure zu, bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglas, stellt es etwa 1 Stde. lang auf ein siedendes Wasserbad und schüttelt während dieser Zeit öfters um, spült dann Uhrglas und Wandungen des Becherglases ab, kocht im bedeckten Becherglas auf freier Flamme auf, engt dann zur Hälfte ein und gibt Lösung und Rückstand auf dem Filter in einen Kjeldahlkolben. Nach dem Verdampfen des Wassers wird wie üblich mit Schwefelsäure und einem Kaliumsulfat-Selengemisch aufgeschlossen. — Man bestimmt den Nitratstickstoff in der Pflanzensubstanz mit Xylenol (4, 5, 6). Die Summe von organisch gebundenem Stickstoff und Nitratstickstoff ergibt den Gesamtstickstoff.

Über die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes in Pflanzenmaterial berichtet M. Chopin[2]); er befürwortet folgenden Arbeitsgang: Man bringt das in dünner Schicht ausgebreitete Muster unter Luftabschluß in das Innere eines Metallblocks, der auf 200° C gehalten wird. Dank dem dadurch ausgezeichneten Wärmeaustausch setzt sich die Verdampfung des Wassers im Muster sehr rasch fort, aber man hat dafür zu sorgen, daß die Verdampfung in zweckmäßigen Grenzen gehalten wird. Deshalb führt man den entstehenden Dampfstrom durch einen kleinen Behälter mit Calciumcarbid, wo er sich in Acetylen umsetzt, das man dann an einem Brenner entzündet. Die Flamme geht durch ein Maximum und schreitet dann zurück. Handelt es sich um Muster, die bei dieser Temperatur beständig sind, so hat die Herausnahme des Probetiegels das Erlöschen der Flamme zur Folge. Bei Pflanzensubstanzen ist die Beendigung des Wasseraustritts vom Beginn einer pyrogenen Zersetzung begleitet. Man vermeidet den dadurch entstehenden Fehler, indem man den Probiertiegel wegnimmt, sobald die übrigbleibende Flamme hinter einem kleinen Schirm verschwindet, dessen Höhe durch Eichung nach einer der klass-

[1]) Siehe F. Alten, E. Rauterberg und E. Knippenberg, Bodenkunde u. Pflanzenernährung 8, 335 (1938). — [2]) Compt. rend. 209, 236 (1939).

ischen Methoden festgestellt wird. — In dem Schnelltrockenapparat, den man zu diesem Zweck konstruiert hat, wird der Heizkörper von zwei übereinander liegenden Scheiben gebildet, die zwischen sich einen Hohlraum für den Probiertiegel haben, dessen Form so beschaffen ist, daß er den Tiegel vollständig umschließt. Zu dem Ganzen gehören noch elektrische Widerstände, die ein Thermoregulator kontrolliert, und die Acetylenlampe, die derart in den Hohlraum eingebaut ist, daß sie bei einer Temperatur von wenig über 100° C noch brennt. — Man beschickt den Probiertiegel von 72 *mm* Durchmesser z. B. entweder mit 5 *g* Weizenmehl oder mit 8 *g* ungemahlenen Weizenkörnern in einer gleichmäßigen Schicht; das Mehl drückt man flach mittels einer Scheibe, die auch bei der Endwägung als Schutz gegen Wiederaufnahme von Wasser dient. Durch die Acetylenflamme hat man eine zuverlässige Kontrolle für den Trocknungsvorgang auch bei stark veränderlichen Feuchtigkeitsmengen; die Heizdauer wird bei dieser Anordnung für Muster vom gewöhnlichen Feuchtigkeitsgehalt auf 4—5 Min. für Mehle und auf 6—7 Min. für Getreide, auch für Gerste, abgekürzt sein.

Die Genauigkeit der Methode wurde für Weizenmehl mit Abweichungen von nur 0,15%, für Weizenkörner von 0,3% des Feuchtigkeitsgehaltes befunden; allerdings wurden die Muster genau in der erforderlichen Zeit gezogen. — Der Verfasser macht noch auf die Eigentümlichkeit der Getreidekörnersorten aufmerksam, daß sie während der Trocknungsperiode bei höherer Temperatur — 200° C — oft zerplatzen und dabei ein ausgeprägtes Zucken der Acetylenflamme hervorrufen. Diese Zuckungen lassen sich stark mildern, wenn die Körner vorher „konditioniert", d. h. in mäßiger Wärme vorbehandelt worden sind, was ein Ablösen der Hüllen hervorruft und so auch das Mahlen erleichtert. Die Methode gibt also Auskunft über die Art der Wasserverteilung im Inneren der Getreidekörner, in Holz und anderen pflanzlichen Stoffen.

Über den Wert substantiver Farbstoffe bei der Charakteristik von Früchten und Samen unter gleichzeitigem Hinweis auf deren natürliche Pilzflora teilt A. Niethammer[1]) mit: Physikalische Struktur und Permeabilitätsverhältnisse einzelner Zellpartien gestatten, diese durch Färbung mit substantiven Farbstoffen zu differenzieren. Beim Altern des Körnermaterials von Secale cereale ergeben sich Änderungen der Farbstoffaufnahme, die auf Änderung der Struktur der Zellen hinweisen. Gewebepartien, die reich an Wuchsstoffen sind, färben sich bei der genannten Pflanze sehr typisch mit Oxaminblau B an. Besondere osmotische Kräfte kennzeichnen diese Zellpartien. In der Aleuronschicht lassen sich in Farbstofflösungen Hyphen beobachten, die verschiedenen Pilzen angehören.

Zur quantitativen Bestimmung von Mannit in Algen findet N. S. Skrosnikowa[2]) die Bestimmung der Drehung von Mannitlösungen am geeignetsten. Man versetzt die Mannitlösung mit einer Lösung von Natriumarsenit ($NaAsO_2$). Solche Gemische zeigen, falls die

[1]) Biol. generalis **14**, 552 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 914 (1939). — [2]) Arb. archangelsk. wiss. Forsch.-Inst. Algen (russ.) 1938, S. 146; durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 483 (1939).

Mannitlösung 0,6% nicht übersteigt, eine konstante spezifische Drehung. Vor der Bestimmung reinigt man die Mannitlösungen durch Hydrolyse mit Mineralsäuren und behandelt sie nachfolgend mit aktiver Kohle. Die spezifische Drehung von Mannit-Borsäurelösungen ist nicht konstant, sondern ändert sich mit der Mannit- und der Borsäurekonzentration. Die Methode von Jan Smith, Titrieren mit Borsäure, Fällung des Mannits mit Kupferhydroxyd, kann zur quantitativen Bestimmung nicht verwendet werden. Bei der Bestimmung des Mannits in Algen kann man Pyridin zur Extraktion verwenden. Auch zur technischen Mannitgewinnung kann Pyridin verwendet werden, was den Vorteil hat, daß der extrahierte Mannit einen geringeren Aschengehalt hat.

Über Luminol als Indikator von katalytisch wirkenden Substanzen im Pflanzenreich und seine Verwendung in der botanischen Mikrochemie berichtet O. Richter[1]) unter dem Titel „60 Jahre Leptomin". Er führt den Nachweis, daß in einer großen Anzahl von Pflanzen ein Stoff bzw. eine Stoffgruppe vorkommt, die Luminol bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd zu ähnlich starkem Leuchten anzuregen vermag wie das Hämin des Blutes. Die Reaktion findet sich an denselben Stellen des Pflanzenkörpers lokalisiert, an denen α-Naphthol und Wasserstoffsuperoxyd (αNW), violette Guajaktinktur und Wasserstoffsuperoxyd (GuW) Blaufärbung ausgelöst haben, so daß der Verfasser die fragliche Stoffgruppe mit Leptomin identifizierte. Besonders geeignete Objekte sind Brennesseln, Chrysanthemen, Wurzeln von Meerrettich und Milchsaft von Poinsettia pulcherrima. Aus Chrysanthemenblattbrei gelingt es, mit Wasserstoffsuperoxyd im Dunkeln allein eine sehr starke Sauerstoffabscheidung aus dem Wasserstoffsuperoxyd zu erzielen. — Diese Fähigkeit, Sauerstoff zu entbinden, ist dem Leptomin zuzuschreiben. Ultraviolett $< 300\ m\mu$ zerstört diese Fähigkeit.

K. Fresenius.

Das Glühlicht. Auf zwei technische Preisaufgaben sei hier hingewiesen, die von der Auerforschungsstiftung gestellt worden sind.

Es handelt sich um folgende Themen:

1. Der Wirkungsgrad des Glühlichtes ist zu erhöhen.

2. Die technischen Einrichtungen der bekannten Gasleuchten (einschließlich der Glühkörper) sind zu verbessern.

Wer von unseren Lesern Näheres über die Preisausschreiben zu erfahren wünscht, wendet sich zweckmäßig an das Sekretariat der Auerforschungsstiftung, Berlin N 65, Friedrich-Krause-Ufer 24.

R. Fresenius.

Thorium und Thoriumverbindungen. Die Auerforschungsstiftung hat nachstehende Preisaufgabe gestellt:

„Für Thorium oder Thoriumverbindungen ist ein neues, wirtschaftlich wertvolles Anwendungsgebiet zu finden."

Die Einreichung der Lösung muß bis zum 31. Dezember 1941 erfolgen an das Sekretariat der Auerforschungsstiftung, Berlin N 65, Friedrich-Krause-Ufer 24, das auch Auskunft über Einzelheiten des Preisausschreibens erteilt. R. Fresenius.

[1]) Fundamenta radiol. 4, 141 (1939).